

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

Кафедра общей физики

Осташев В.Б.

Часть VIII

Теория макросистем:
Молекулярная физика. Термодинамика.
Статистическая физика. Физическая кинетика

Конспект лекций

Санкт-Петербург

2022

УДК ____

[Осташев В.Б.](#) «Часть VIII. Теория макросистем: Молекулярная физика. Термодинамика. Статистическая физика. Физическая кинетика»: Конспект лекций. СПбГТИ(ТУ). СПб, 2022,– 124 с.



В лекциях рассмотрены ...,

...
...
...
...
...
...
...
...

Лекции соответствуют следующим компетенциям подготовки специалистов всех направлений: ОК-1, ОК-3, ОК-6, ПК-3, ПК-4, ПК-10.

Рис. __, табл. __, библиогр. 3 назв.

Рецензент:

...

Утверждено на заседании методического Совета _____
_____ факультета СПбГТИ(ТУ).

Протокол № __, «__»._____.20__г.

Часть VIII. Теория макросистем: Молекулярная физика. Термодинамика. Статистическая физика. Физическая кинетика

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Основные понятия	7
1.1.	Морфология науки.....	7
1.2.	Термодинамика – основные понятия	8
1.2.1.	Состояние термодинамической системы	8
1.2.2.	Нулевое начало термодинамики	10
1.3.	Количество вещества.....	12
2.	Молекулярная физика	14
2.1.	Основные положения молекулярно-кинетической теории	14
2.2.	Уравнение состояния идеального газа.....	14
2.3.	Изопроцессы.....	16
2.4.	Газовые законы	18
2.5.	Основное уравнение МКТ.....	20
2.5.1.	Вывод основного уравнения МКТ	20
2.5.1.	Средняя квадратичная скорость	26
2.6.	Внутренняя энергия.....	27
3.	Термодинамика (первое начало)	29
3.1.	Работа газов по расширению	29
3.2.	Первое начало термодинамики.....	30
3.3.	Теплоемкость.....	33
3.3.1.	Теплоемкость изохорного процесса	34
3.3.1.	Теплоёмкость изобарного процесса	35
3.3.2.	Показатель адиабаты	36
3.4.	Уравнение Пуассона	36
3.5.	Работа в адиабатическом процессе	42
3.6.	К вопросу об аддитивности теплоёмкости.....	45
4.	Реальные газы	47
4.1.	Уравнение Ван-дер-Ваальса	47
4.2.	Изотермы Ван-дер-Ваальса.....	47
4.3.	Фазовые переходы	49
5.	Второе начало термодинамики	51
5.1.	Формулировка второго начала	51
5.2.	Цикл Карно	51
5.3.	Термодинамическая шкала температур.....	56
5.4.	Равенство и неравенство Клаузиуса	57
5.5.	Энтропия по Клаузиусу.....	61
5.6.	Третье начало термодинамики и вычисление энтропии.....	62
5.7.	Закон возрастания энтропии	64
5.8.	Энтропия по Больцману	66
5.9.	Энтропия и цикл Карно	70
5.10.	Основные выводы по разделу «II начало термодинамики».....	71
6.	Статистическая физика	75
6.1.	Функции распределения.....	75
6.2.	Распределение Максвелла по скоростям.....	78
6.3.	Распределение Больцмана. Барометрическая формула	92
6.4.	Распределение Максвелла-Больцмана.....	95
6.5.	Средние значения.....	96
7.	Физическая кинетика	97

7.1. Явления переноса.....	97
7.2. Длина свободного пробега молекулы.....	100
7.3. Диффузия.....	104
7.4. Теплопроводность.....	107
7.4.1. Теплопроводность, как явление.....	107
7.4.2. Модель оптического инициирования химической реакции.....	109
7.4.3. Вывод формулы для расчёта теплового сопротивления стены здания.....	117
7.5. Внутреннее трение.....	120
7.5.1. Вязкость и закон Ньютона.....	120
7.5.1. Экспериментальное определение диаметра молекул.....	122
7.6. Анализ коэффициентов переноса.....	127
ЛИТЕРАТУРА.....	128

ПРИНЯТЫЕ ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

<u>Df.</u>	– определение.
<u>Th.</u>	– теорема.
<i>P</i>	– давление, [Н/м ²].
<i>V</i>	– объём, [м ³]
<i>T</i>	– термодинамическая температура, [К].
<i>S</i>	– энтропия, [Дж/К]
<i>R</i>	– универсальная газовая постоянная, 8.31441 Дж/моль·К.
<i>k</i>	– постоянная Больцмана, 1.3806504·10⁻²³ Дж/К.
<i>m</i>	– масса, [кг].
<i>μ</i>	– молярная масса, [кг/моль]
<i>ν</i>	– количество вещества, [моль]
<i>U</i>	– внутренняя энергия, [Дж].
<i>H</i>	– энтальпия, [Дж].
<i>Q</i>	– количество теплоты, [Дж].
<i>A</i>	– работа, [Дж].
<i>E</i>	– энергия (механическая), [Дж].
<i>C</i>	– теплоёмкость, [Дж/К]
<i>C_P</i>	– теплоёмкость при изобарном процессе.
<i>C_V</i>	– теплоёмкость при изохорном процессе.
<i>γ</i>	– показатель адиабаты, $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$
<i>N</i>	– число молекул.
<i>ρ</i>	– плотность, [кг/м ³]
<i>n</i>	– концентрация, [1/м ³].
<i>p</i>	– импульс, [кг·м/с].
<i>v</i>	– скорость, [м/с].
<i>F</i>	– сила, [Н]
<i>i</i>	– число степеней свободы.
<i>h</i>	– высота, [м]
\overline{dr}	– элементарное перемещение, [м]
<i>η</i>	– КПД (коэффициент полезного действия)
<i>Ω</i>	– термодинамическая вероятность
<i>f</i>	– плотность распределения.
<i>f</i>	– плотность распределения, усреднённая по объёму
<i>g</i>	– ускорение свободного падения, [м/с ²]
<i>d...</i>	– значок полного дифференциала.

- $d' \dots$ – значок элементарной величины, элементарного приращения (дифференциал, но не полный дифференциал).
- $\langle \dots \rangle$ – средняя величина.

Все доказательства и вывод формул выделены чертой с левой стороны текста. Если данное доказательство или данный вывод по тем или иным причинам не представляют интереса, этот текст можно опустить без потери качества излагаемого материала.

В ряде случаев в тексте могут встречаться пометки:

« \Rightarrow необходимый минимум...».

Они обозначают, что для ответа на «хорошо» и «отлично» желательно знать вывод данного утверждения (закона, теоремы, соотношения...) как минимум до данной отметки.

1. Основные понятия

1.1. Морфология науки

Физика макросистем.

Макросистемы – системы, свойства которых не могут быть сведены к простой сумме свойств её элементов. Это системы, состоящие из большого количества элементов, так что не представляется возможным рассмотреть свойства и поведение каждого элемента в отдельности.

Примеры макросистем:

Электронный газ – совокупность электронов проводимости в металле.

Фотонный газ – фотоны, т.е. кванты света, при квантово-механическом представлении электромагнитной волны или света, взятые в совокупности.

Жидкость, кристаллическое вещество с точки зрения его молекулярно-кристаллической теории, кристаллической решетки и т.д.

Галактики, заполняющие вселенную, с точки зрения размера вселенной и др.

Идеальный газ – идеальная модель газовой системы определение которого будет дано чуть ниже.

Молекулярная физика – наука, базирующаяся на принципах МКТ (молекулярно-кинетическая теория) и определяющая свойства макросистем из средних значений свойств её элементов (средних значений кинетических параметров отдельных молекул).

Термодинамика – наука, занимающаяся выяснением закономерностей поведения систем (макросистем, термодинамических систем) на базе рассмотрения процессов обмена теплотой между элементами системы и между системой и окружающей средой. Наука, занимающаяся рассмотрением системы тел, обменивающихся энергией друг с другом и окружающей средой.

Термодинамика занимается изучением поведения макросистем, не вдаваясь в подробности изучения свойств составляющих их элементов, а основываясь на изучении тепловых потоков и обмена энергией между макросоставляющими системы.

Основные законы, на которых базируется термодинамика, называются **началами**. Начала являются базовыми принципами (постулатами). Они не откуда не выводятся, а следуют из наблюдений за окружающей средой.

Статистическая физика – это наука, занимающаяся рассмотрением макросистем на базе законов теории вероятности и математической статистики. Наука, изучающая системы тел с точки зрения применения к изучению поведения этих систем статистики и теории вероятности (а не с точки зрения обмена энергиями).

1.2. Термодинамика – основные понятия

1.2.1. Состояние термодинамической системы

Термодинамической системой будем называть систему тел, способных обмениваться теплотой друг с другом и с окружающей средой. Отметим, что обычно термодинамическая система подразумевает также механический и химический контакт элементов системы. Однако в общем случае это не обязательно.

Параметрами состояния в термодинамической системе (*макросистеме*) называются величины, однозначно характеризующие состояние этой системы.

Классическая механика: состояние материальной точки однозначно характеризуется набором из трех её координат и тремя проекциями импульса. Система материальной точки характеризуется набором координат и проекций импульсов для всех элементов системы.

Макросистема (*в первом приближении идеальный газ*): невозможно указать полный набор координат и проекций импульсов для всех элементов макросистемы ни в один момент времени. Будем характеризовать состояние макросистемы макроскопическими параметрами.

В качестве альтернативного определения (*физический смысл*) можно сказать, что это те величины, которые *можно измерить* для данной системы (причем, не подвергая её каким-либо изменениям).

Мы *будем различать параметры состояния* и вообще *функции* на пространстве состояний. Как будет показано ниже, *параметры состояния (переменные состояния)* – это те величины, которые выравниваются (приходят к одному значению для системы) при переходе системы в *состояние равновесия*.

Параметры состояния: *температура (T), давление (P), объем (V), энтропия (S)*.

К *функциям состояния* (то есть *функциям*, определённым на *пространстве состояний с координатами* в виде *параметров состояния*), в частности относятся *потенциалы*.

Термодинамические потенциалы (термодинамические функции) – характеристические функции в термодинамике, убыль которых в равновесных процессах, протекающих при постоянстве значений соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе.

Термодинамические потенциалы: *внутренняя энергия (U), энтальпия ($H = U + PV$), энергия Гиббса ($G = U + PV - TS$), свободная энергия Гельмгольца ($F = U - TS$), ...*

Отдельно будем рассматривать величины, также характеризующие состояние макросистемы, которые обычно будем считать постоянными для данной конкретной взятой системы. Это такие величины, как *масса (m), количество вещества (ν)*. Не будем причислять их к параметрам термодинамической системы, но будем, тем не менее, помнить, что эти величины также однозначно определяются для каждого конкретного состояния каждой конкретной термодинамической системы.

Функции процесса зависят не только от текущего состояния системы, но и от пути, по которому система пришла в данное состояние.

Функции процесса: *теплота* (Q), *работа* (A), *теплоёмкость* (C).

Не путать! *Теплоёмкость* (C) не является параметром состояния. Это функция процесса. Теплоёмкость в химических реакциях – *молярная теплоёмкость для изобарного процесса* (C_p^μ).

Замечание 1. Параметры состояния различают:

Интенсивные параметры: не зависят от размера системы (давление, температура, энтропия).

Экстенсивные параметры: зависят от размера системы (объем).

Замечание 2. Отдельно отметим, что *при приведении термодинамической системы в равновесное состояние* для системы **выравниваются параметры состояния** (они должны иметь определённое, а не среднее значение для всей системы; при этом интенсивные параметры состояния должны иметь одно значение для всех элементов системы, иначе они не могут характеризовать всю систему целиком). Для функций состояния это, в общем случае, не обязательно. Так отдельные элементы системы в состоянии равновесия (*газ, жидкость, твёрдые тела*) должны иметь одинаковую температуры, но могут различаться значениями удельной и молярными внутренней энергии. Мы, конечно, можем принять внутреннюю энергию всей системы в целом (*как сумму внутренних энергий всех её элементов*) за экстенсивный параметр состояния, но вряд ли это приведёт к каким-либо положительным результатам. *Пока ещё ни кому не приходило в голову записывать некие уравнения для термодинамической системы, состоящей из разнородных элементов, как функцию её полной внутренней энергии* (мы не рассматриваем квантовую механику и космологию).

Равновесное состояние системы

Здесь и далее под системой понимается термодинамическая система или макросистема.

Равновесное состояние – состояние системы, когда все параметры состояния определены, т.е. *интенсивные параметры состояния имеют одно определенное значение для всей системы* (одинаковы для различных частей системы).

В случае, если термодинамическая система имеет механический и/или химический контакт между её элементами, состояние термодинамического равновесия так же подразумевает механическое и химическое равновесие. Однако, этот момент мы вынесем за скобки.

Термодинамический процесс

Под процессом (*термодинамическим процессом*) будем понимать переход системы из одного состояния в другое. Процесс – есть **непрерывная последовательность** чередующихся состояний.

Обратимый процесс – это такой процесс, что если его провести в обратном направлении, в исходное состояние вернется не только система, но

и окружающая среда. Для того чтобы это было возможно, такой процесс должен проходить через последовательность равновесных состояний.

Равновесный процесс – это процесс, в ходе которого система проходит через последовательность равновесных состояний. Равновесный процесс является обратимым процессом.

В реальных условиях равновесных процессов не существует. Они возможны если мы будем осуществлять их бесконечно медленно, чтобы система могла каждый раз возвращаться в состояние равновесия. Такие процессы называются квазистационарными.

Равновесный, обратимый и квазистационарный процесс – это одно и то же.

1.2.2. Нулевое начало термодинамики

(Оно же называется *основным началом*)

Нулевое начало термодинамики: любая термодинамическая система при стремлении времени к бесконечности стремится к состоянию равновесия. (*Любая система с течением времени стремится к состоянию равновесия*).

Замечание. Нулевое начало термодинамики постулирует базу для возможности дальнейшего развития термодинамической теории. Все дальнейшие рассуждения будут вестись (*если не оговорено отдельно*) только для равновесных состояний.

Введём понятие *термодинамической температуры*. Параметры состояния *давление* и *объём* определяются ещё в *механике* (*объём вообще есть геометрическое понятие*). Таким образом, существование этих параметров состояния не нуждается в доказательстве. Понятие энтропии будет введено ниже, в рамках изучения *II Начала Термодинамики*. Теперь введём понятие *температуры* (*термодинамической температуры*).

Термодинамическая температура – **параметр состояния** термодинамической системы, такой, что в случае, если он равен для двух термодинамических систем (*для двух элементов термодинамической системы, для двух её частей...*), они не будут обмениваться теплом, в смысле передачи тепла от одной системы (*одного элемента*) другой системе (*другому элементу*), сопровождаясь остыванием одного и нагреванием другого.

В принципе, существование такого параметра состояния отдельно доказывается в рамках термодинамики. Будем говорить, что:

1. две системы находятся в состоянии термодинамического контакта (термодинамического взаимодействия) если они способны обмениваться теплотой;

2. две системы (две термодинамические системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, и при этом, находящиеся в состоянии термодинамического контакта) находятся в состоянии термодинамического равновесия, если они не обмениваются теплотой – то есть, количество отданной теплоты для каждой системы равно количеству полученной ей теплоты;

3. если две системы, находящиеся в состоянии термодинамического контакта, не находятся в состоянии термодинамического равновесия, то

состояние каждой из систем будет изменяться (поскольку потеря или получение теплоты в любом случае приведёт к изменению состояния системы).

В этом случае, можно утверждать, что существует функция на пространстве состояний

$$f(P, V, \dots),$$

или, вводя вектор состояния термодинамической системы X :

$$X = (P, V, \dots),$$

$$f(X),$$

такая, что для двух этих систем (1) и (2) будет выполняться равенство:

$$f(P_1, V_1, \dots) = f(P_2, V_2, \dots)$$

или

$$f(X_1) = f(X_2)$$

(многоточие говорит о том, что, возможно, P и V могут быть не единственными параметрами, характеризующими это состояние).

Причём, эта функция состояния в состоянии термодинамического равновесия будет иметь одно и то же значение для всей системы и для всех её частей – если мы разобьём нашу систему на две подсистемы, вышеприведённое условия равенства данной функции должно выполняться и для них, как для отдельных систем. Следовательно, эта функция будет не просто функцией на пространстве состояний, а параметром состояния. Назовём её *термодинамической температурой T* :

$$T = f(X).$$

Вследствие этого основное начало термодинамики иногда также называют *постулатом о существовании термодинамической температуры*.

На практике различают эмпирическую, идеально-газовую и техническую шкалу температур.

Эмпирическую шкалу температур вводят, принимая за определённые значения некие реперные точки и присваивая им определённые значения. Так наиболее известная шкала – шкала температур по Цельсию (*градусы Цельсия*, °C) основана на принятии за 100 °C температуры кипения и за 0 °C температуры замерзания воды при атмосферном давлении. Шкала температур по Фаренгейту (*градусы Фаренгейта*, °F) – за 100 °F (*точнее*, 97.88 °F) принимается температура человеческого тела (36.6 °C), а за 0 °F – температура замерзания смеси соды, соли и нашатырного спирта в соотношении 1:1:1.

Для введения *температурной шкалы* в этом случае использовалось свойство *объёмного расширения жидкостей*. Считая, что рассматриваемый нами признак – объём интересующем нас диапазоне изменяется линейно (*это следует из уравнения состояния, которое будет рассмотрено ниже*), температура может быть определена по следующей формуле:

$$t = \frac{V - V_0}{V_0 - V_{100}} \cdot 100^\circ. \quad (1.1)$$

Для введения температурной шкалы может так же использоваться и какое-либо другое свойство – *линейное расширение стержня (твёрдого тела)*, изменение *электрического сопротивления* и т.д.

Термодинамическая температура является основной физической величиной системы измерений СИ. За эталон термодинамической температуры до 2019 года устанавливалась по *тройной точке воды*, термодинамическая температура которой принимается за $273,16\text{ K}$. По абсолютному значению 1 K (*1 Кельвин*) совпадает с 1°C (*с 1 градусом Цельсия*). Для термодинамической температуры вводится *термодинамическая шкала температур*, не зависящая от свойств конкретных веществ, предметов, тел. Возможность введения термодинамической шкалы температур вытекает из *II Начала Термодинамики* и будет рассмотрена нами ниже.

Для справки напомним, что *тройной точкой воды* называется такое состояние термодинамической системы, состоящей из воды, льда и паров воды, когда пар не конденсируется, вода не замерзает и не испаряется, а лед не тает.

СИ 2019 устанавливает в качестве эталона термодинамической температуры предопределённое (точное) значение постоянной Больцмана:

$$k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Но об этом более подробно мы поговорим в рамках квантовой механики, когда будем рассматривать СИ 2019.

1.3. Количество вещества

Количество элементов термодинамической системы принято характеризовать величиной, называемой количеством вещества. Количество вещества также основная физическая величина. В системе СИ измеряется в молях.

Одним молем – до 2019 года) называлось такое количество вещества (или других структурных элементов), содержащее столько же структурных элементов, сколько содержится в $12 \times 10^{-3} \text{ кг } C_{12}$ (изотопа 12). Это количество структурных элементов называется числом Авогадро ($N_A = (6.02318 \pm 0.00016) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$).

В соответствии с СИ 2019, *1 моль* равен числу Авогадро структурных элементов, где число Авогадро – точно заданная величина:

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{+23}$$

Масса одного моля – *молярная масса*.

$$\mu = \frac{m}{\nu}, \quad (1.2)$$

здесь:

ν – количество вещества,

m – масса,

N – число структурных элементов (*атомов, молекул, ионов, ...*).

Отсюда расчёт количества вещества:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A} \quad (1.3)$$

Молярная масса для атома вещества численно равна атомной массе, записанной в таблице Менделеева рядом с каждым атомом, но в граммах на моль. Это следствие того, что во время введения этой величины в моде была система на СИ, а СГС. Таким образом, *важно!* Молекулярную массу помножают на 10^{-3} (переводят из г в кг).

Итак, молярная масса для атомарного водорода (**H**)
 $\mu_H = 1 \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] = 1 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right]$. Для молекул водорода молярная масса (**H₂**)
 $\mu_{H_2} = 2 \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] = 2 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right]$. Для атома углерода $\mu_C = 12 \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right] = 12 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right]$.

2. Молекулярная физика

(Молекулярно-кинетическая теория газов)

2.1. Основные положения молекулярно-кинетической теории

Молекулярная физика (молекулярно-кинетическая теория газа) строит теорию газовых систем на основе молекулярно-кинетической теории.

Основные положения МКТ

1. Все вещества состоят из мельчайших частиц, составляющих частей – молекул;
2. Все молекулы находятся в непрерывном движении.

Методы молекулярной физики

Молекулярная физика строит теорию на базе вычислений средних значений кинетических и энергетических параметров системы, т.е. средних значений энергии и скорости составляющих систему частей – молекул.

Базовые объекты молекулярной физики

Основные законы в молекулярной физике строятся на базе рассмотрения *идеального газа*. В дальнейшем осуществляется переход в сторону усложнения системы.

Идеальный газ – идеальная модель газовой системы; газ, удовлетворяющий следующим допущениям:

1. Размеры молекул пренебрежимо малы по сравнению с размерами системы.

Замечание: в первом приближении при построении теории будем считать молекулы идеальными шариками и, учитывая их пренебрежимо малый объем, принимать их за материальные точки. При дальнейшем рассмотрении теории примем, что молекулы также могут иметь вид связанных воедино двух, трех или более шариков (гантели и т.д.).

2. Молекулы не взаимодействуют друг с другом во время свободного движения. Взаимодействие сводится к абсолютно упругим соударениям друг с другом и со стенками сосуда.

Замечание: обратить внимание на данные два допущения при построении уравнения состояния идеального газа. Они будут играть определяющую роль при введении двух поправочных констант в уравнении реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса).

2.2. Уравнение состояния идеального газа

В реальных условиях в зависимости от состояния окружающей среды и видов процессов, протекающих в ней тем или иным образом, реально могут независимо изменяться лишь два параметра состояния. Уравнение, связывающее эти параметры – уравнение состояния.

Представим сочетание трех параметров состояния как трехмерное пространство. Не все точки этого пространства являются реально

достижимыми для термодинамической системы. Иначе, не любое сочетание этих трех параметров может реально описывать реальное состояние реальной термодинамической системы. Так, рассматривая положение человека на Земле в трёхмерном пространстве, мы прекрасно понимаем, что не любые сочетания координат X, Y, Z реально достижимы. На его координаты накладывается уравнение связи – уравнение поверхности Земли.

В случае идеального газа этим уравнением является уравнение Менделеева – Клайперона:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \quad (2.1)$$

P – давление;

V – объем;

T – термодинамическая температура;

m – масса;

μ – молярная масса;

$\frac{m}{\mu} = \nu$ – количество вещества;

R – универсальная газовая постоянная,

$$R = 8.31441 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Другие формулировки уравнения Менделеева-Клайперона:

$$\begin{aligned} PV &= \frac{m}{\mu} RT \Big| \div V \\ P &= \underbrace{\frac{m}{V}}_{\rho} \frac{RT}{\mu} \\ P &= \frac{\rho RT}{\mu} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} PV &= \frac{m}{\mu} RT \\ \frac{m}{\mu} = \nu &= \frac{N}{N_A} \end{aligned} \right\} \Rightarrow PV = \frac{N}{N_A} RT \Big| \div V \Rightarrow \\ \Rightarrow P &= \underbrace{\frac{N}{V}}_n \underbrace{\frac{R}{N_A}}_k T \end{aligned}$$

В итоге:

$$P = nkT, \quad (2.3)$$

где

n – концентрация,
 $k=R/N_a=1.3806504 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана,
 $N_a=6.02214129 \cdot 10^{23}$ 1/моль – число Авогадро.

2.3. Изопроеессы

Изопроеессы – это равновесные (обратимые) проеессы, в ходе которых один из параметров состояния остается неизменным.

1. **Изотермический** – проеессы, протекающий при постоянной температуры, $T = const$

$$PV = \frac{m}{\mu} RT = const, \\ PV = const, \quad (2.4) \\ P_1 V_1 = P_2 V_2, \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}.$$

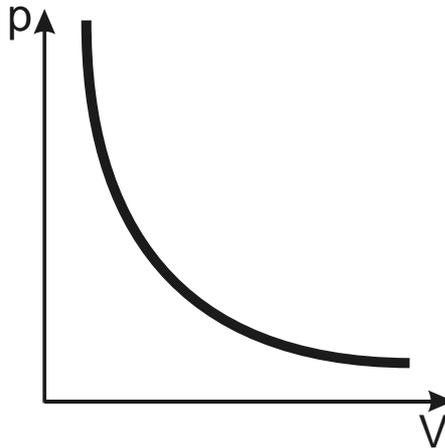


Рисунок 2.1
Изотерма

$$P \sim \frac{1}{V}$$

(Закон Бойля – Мариотта)

2. **Изохорный** – проеессы, протекающий при постоянном объеме, $V = const$

$$\frac{P}{T} = \frac{m R}{\mu V} = const, \\ \frac{P}{T} = const, \quad (2.5) \\ \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

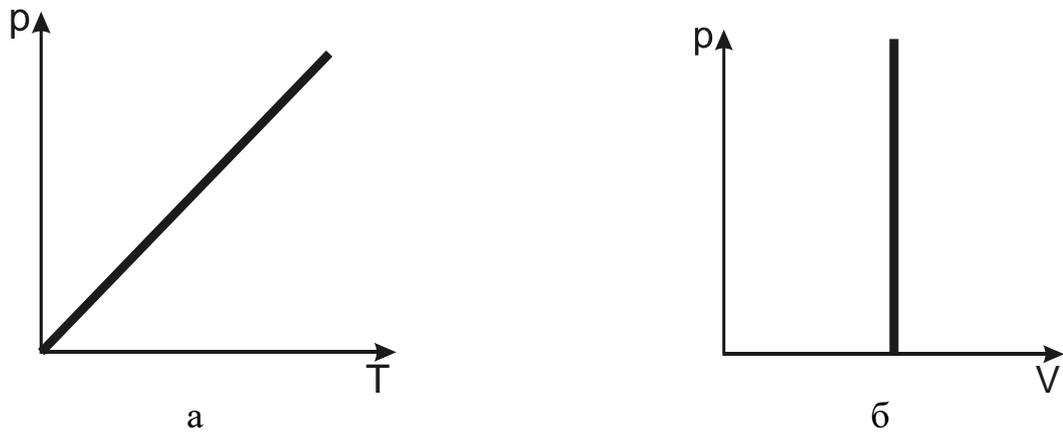


Рисунок 2.2
Изохора: (а) – P-T, (б) – P-V

Для шкалы температур по Цельсия:

$$P = P_0 (1 + \alpha t), \quad \alpha = \frac{1}{273.15} \left[\frac{1}{\text{град}} \right], \quad P_0 = P|_{t=0^\circ\text{C}}.$$

(Закон Шарля)

3. Изобарный – процесс, протекающий при постоянном давлении,
 $P = \text{const}$

$$\frac{V}{T} = \frac{m R}{\mu P} = \text{const},$$

$$\frac{V}{T} = \text{const}, \quad (2.6)$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

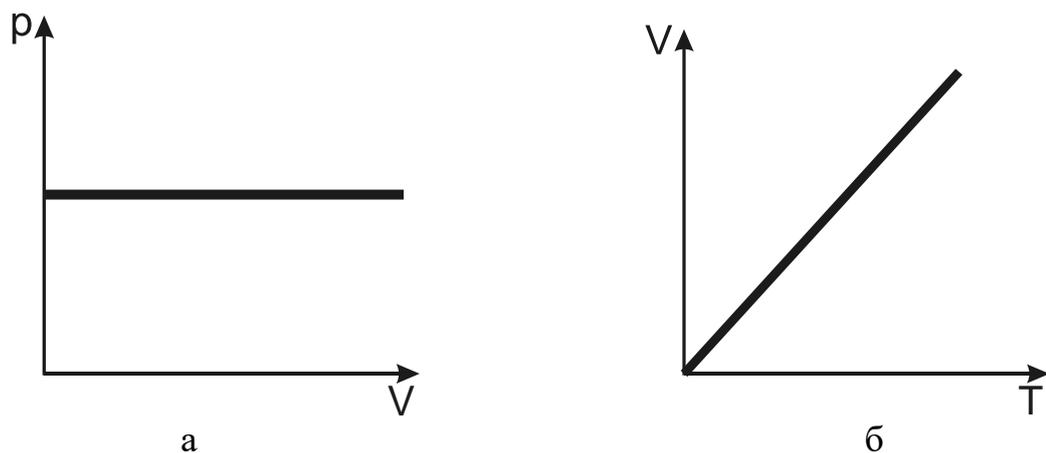


Рисунок 2.3
Изобара: (а) – P-V, (б) – V-T

Для шкалы температур по Цельсия:

$$V = V_0 (1 + \alpha t), \quad \alpha = \frac{1}{273.15} \left[\frac{1}{\text{град}} \right], \quad V_0 = V|_{t=0^\circ\text{C}}.$$

(Закон Гей-Люссака)

4. **Адиабатный** – процесс без обмена теплотой с окружающей средой, $Q = 0$. Адиабатный процесс описывается уравнением Пуассона:

$$PV^\gamma = const. \quad (2.7)$$

Здесь $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ – показатель адиабаты

Адиабатный процесс – изоэнтропийный процесс ($S=const$).

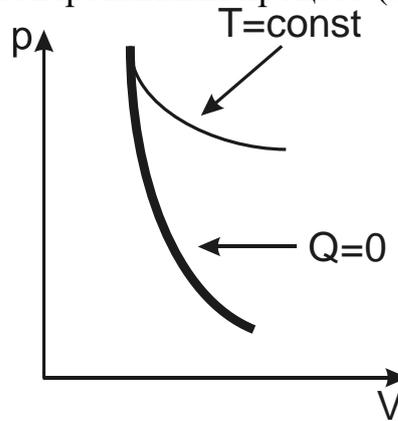


Рисунок 2.4

Адиабата и изотерма (сравнение).

Пример – Цикл Карно. Цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат:

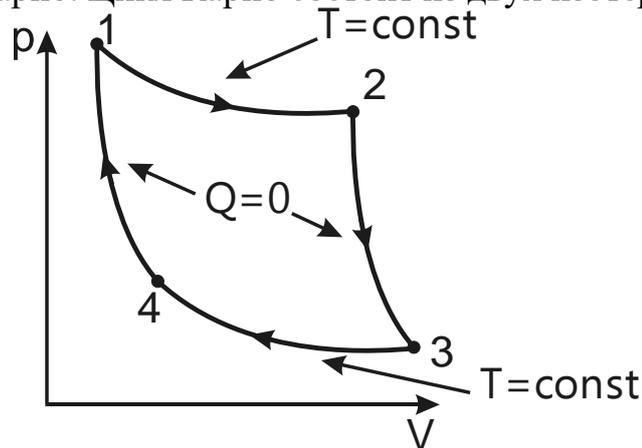


Рисунок 2.5

Цикл Карно, как пример изотермы и адиабаты

2.4. Газовые законы

Уравнение состояния есть эмпирическое уравнение. Оно следует, как обобщение газовых законов.

Закон Бойля – Мариотта: произведение объема V данной массы газа на давление P зависит только от температуры. Если брать в выражении температуру в $^{\circ}C$, зависимость примет вид:

$$PV = P_0V_0(1 + \alpha t), \quad V_0 = V|_{t=0^{\circ}C}, \quad P_0 = P|_{t=0^{\circ}C}.$$

Закон Гей-Люссака утверждает, что коэффициент α в этом выражении одинаковый для всех веществ, и составляет

$$\alpha = \frac{1}{273.15} \left[\frac{1}{град} \right].$$

Закон Авогадро гласит, что *одинаковый объём идеального газа при одинаковой температуре и давлении содержит одинаковое число молекул*. Для одного моля газа при нормальных условиях

$$(t = 25^{\circ}\text{C} \Rightarrow T = 273.15 + 25 = 298.15\text{K}, P = 760\text{мм.рт.ст.} \Rightarrow P = 101325\text{Па})$$

имеем:

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{8.31441 \cdot 298.15}{101315} = 0.02447\text{м}^3 = 24.47\text{л}$$

Линейная зависимость объёма от температуры, по существу не является физическим законом, а следует из выбора термодинамической шкалы температур (*риски на термометр наносятся таким образом, что деления шкалы температур пропорциональны увеличению объёма*). Физическим законом является тот факт, что коэффициент расширения для всех газов является одним и тем же.

Таким образом, фундаментальными являются утверждения о сохранении постоянным произведения объёма на давление газа и равном объёме одинакового количества различных идеальных газов.

Закон Дальтона: *давление смеси газов равно сумме парциальных давлений всех газов смеси*. Под **парциальным давлением** здесь мы понимаем *давление газа, взятого в том же количестве, в том же объёме и при той же температуре, но в отсутствии других газов смеси*.

$$P = \sum_{i=1}^N P_i . \quad (2.8)$$

Для смеси газов имеем (*не зависимо от природы каждого газа в отдельности*):

$$PV = \nu RT$$

Здесь ν – *общее число молей газа в смеси*:

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_N ,$$

или

$$\nu = \sum_{i=1}^N \nu_i .$$

Тогда

$$PV = \sum_{i=1}^N \nu_i RT ,$$

$$PV = \sum_{i=1}^N (\nu_i RT) .$$

Но, если брать каждый газ в отдельности, в каждом случае можно записать своё уравнение состояния:

$$P_i V = \nu_i RT .$$

Подставим одно уравнение в другое:

$$PV = \sum_{i=1}^N (P_i V)$$

$$P \mathcal{V} = \sum_{i=1}^N (P_i) \cdot \mathcal{V}.$$

Получим искомое выражение закона Дальтона:

$$P = \sum_{i=1}^N P_i.$$

Однако не стоит забывать, что все газовые законы были открыты (изначально) чисто эмпирически (опытным путём).

2.5. Основное уравнение МКТ

2.5.1. Вывод основного уравнения МКТ

Замечание: важно обратить внимание, что при выводе основного уравнения МКТ мы будем считать молекулы идеальными шариками, как и предполагалось для молекул идеального газа вплоть до введения понятия степеней свободы. В дальнейшем молекулы будут считаться системой из одного, двух, трех или более шариков, однако этот газ будем по-прежнему называть идеальным.

Рассмотрим стенку сосуда и молекулу, движущуюся к этой стенке.

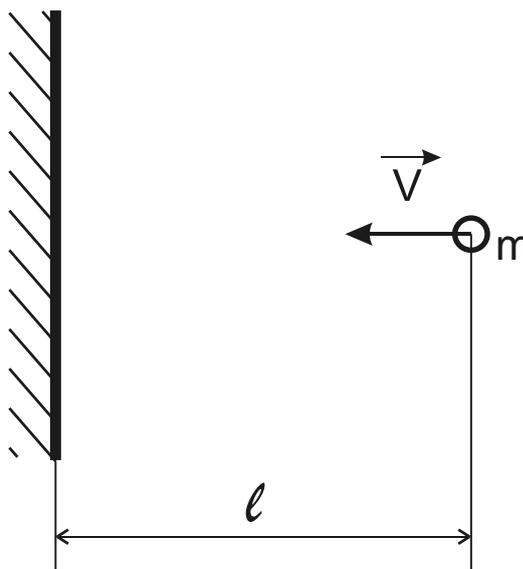


Рисунок 2.6

Вывод основного уравнения МКТ – постановка задачи

Пусть молекула имеет скорость \vec{v} и находится в начальный момент времени на расстоянии l от стенки сосуда. Тогда эта молекула достигнет стенки за время $t = l/v$.

Если считать соударение абсолютно упругим, то импульс молекулы \vec{p} в момент соударения поменяется на противоположный ($-\vec{p}$).

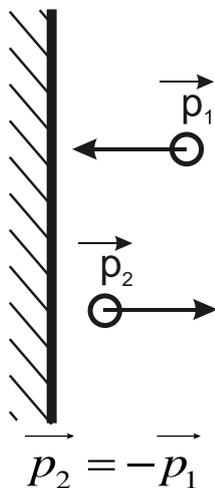


Рисунок 2.7

Абсолютно упругое соударение
(импульс меняется на минус импульс)

Тогда изменение импульса (в одном акте соударения) составит

$$\Delta p = p - (-p) = 2p$$

Теперь рассмотрим все молекулы, находящиеся на расстоянии, не большем, чем ℓ от стенки сосуда. За время $t = \ell/v$ все эти молекулы достигнут стенки сосуда. Рассмотрим площадку площадью S на стенке сосуда и цилиндр, объёмом V , построенный на этой площадке и высотой ℓ . Все молекулы из этого объёма за время t достигнут стенки сосуда. Число этих молекул составит:

$$N = nV = nSl = nSvt,$$

Где n – концентрация молекул $\left[\frac{\text{шт}}{\text{моль}} \right]$.

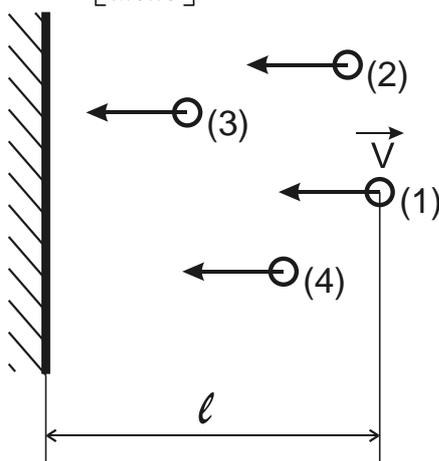


Рисунок 2.8

Движение молекул «к стенке»

Тогда за время t суммарное изменение импульса молекул составит (суммарный импульс, переданный молекулами стенке сосуда):

$$\Delta p = 2p \cdot N = 2p \cdot nSvt = 2mv \cdot nSvt = 2mv^2 nSt$$

II закон Ньютона:

$$\Delta p = Ft$$

(изменение импульса тела равно импульсу силы).

$$2mV^2 nS \Delta t = F \Delta t$$

$$\left. \begin{aligned} 2mV^2 nS &= F \\ P = \frac{F}{S} \Rightarrow F &= PS \end{aligned} \right\} \Rightarrow 2mV^2 nS = P S$$

$$P = 2mnV^2 \left| \times \frac{2}{2} \right.$$

$$P = 2n \frac{mV^2}{2}$$

$$P = 4n \frac{mV^2}{2}$$

$$P = 4n E_{кин}$$

Учитывая, что в рассмотрение была взята только одна, конкретная скорость и энергия, логично взять $\langle \dots \rangle$, как среднеарифметическую величину:

$$P = 4n \langle E_{кин} \rangle$$

Теперь рассмотрим проекции скоростей и импульсов всех молекул на 3 оси координат.

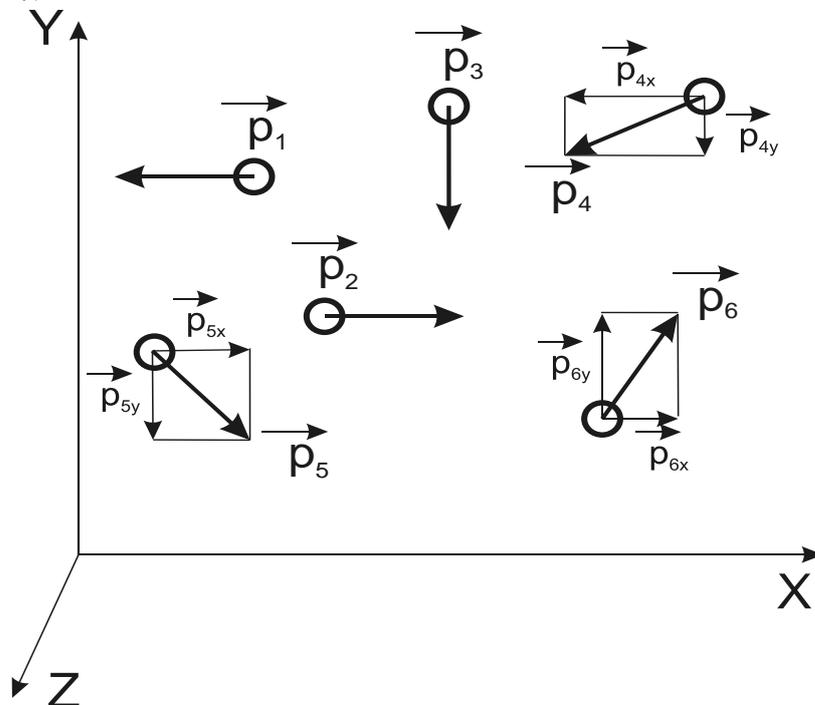


Рисунок 2.9

Общая картина движения молекул
(учёт произвольности направлений движения)

Очевидно:

$$\sum |p_x| = \sum |p_y| = \sum |p_z|$$

(суммы абсолютных значений проекций импульса на каждую ось координат будут равны). Значит вдоль выбранной нами оси будет приходиться $\frac{1}{3}$ всех скоростей и всех импульсов молекул. Если усреднить скорости во всех направлениях, то движение молекул вдоль одной выбранной оси будет отвечать $\frac{1}{3}$ кинетической энергии.

Кроме того, половина движения молекул вдоль одной оси приходится на одно направление, а половина – на противоположное. Если учесть, что только $\frac{1}{2}$ молекул движется в направлении к стенке, а $\frac{1}{2}$ в направлении от нее, то движению в направлении к одной стенке будет отвечать $\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{6}$ кинетической энергии.

Т.о. в сторону стенки будет лететь $\frac{1}{6}$ от среднего модуля скорости и импульса всех молекул (*средняя проекция скорости молекул в направлении стенки будет составлять $\frac{1}{6}$ от среднего модуля скорости*). Следовательно, итоговую формулу надо переписать в виде:

$$P = \frac{1}{6} 4n \langle E_{кин} \rangle$$

Более точно. Напомним, что кинетическая энергия по определению равна:

$$E = \frac{mv^2}{2}.$$

При этом квадрат скорости может быть представлен, как сумма квадратов её проекций на оси координат:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Тогда кинетическую энергию любой материальной точки можно представить, как сумму кинетических энергий проекций скорости:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} = E_x + E_y + E_z.$$

(Внимание! Именно кинетических энергий проекций, а не проекций кинетической энергии! Энергия – скаляр и не может иметь проекций!).

Кинетическая энергия системы материальных точек (или, в общем случае, кинетическая энергия механической системы, системы тел) может быть представлена, как сумма кинетических энергий всех её элементов. Подставим в эту сумму выражение для этих составляющих энергий через энергии проекций скоростей. Получим:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N (E_{ix} + E_{iy} + E_{iz}) = \sum_{i=1}^N E_{ix} + \sum_{i=1}^N E_{iy} + \sum_{i=1}^N E_{iz} = E_x + E_y + E_z$$

Здесь:

$$E_x = \sum_{i=1}^N E_{ix} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_x^2}{2},$$

$$E_y = \sum_{i=1}^N E_{iy} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_y^2}{2},$$

$$E_z = \sum_{i=1}^N E_{iz} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_z^2}{2}.$$

Тогда:

$$E = E_x + E_y + E_z.$$

При этом, в следствии того, что все направления векторов скоростей молекул равновероятны, а оси координат имеют произвольное направление, все эти при составляющих будут равны по величине:

$$E_x = E_y = E_z.$$

Отсюда имеем:

$$E = E_x + E_y + E_z = 3E_x \Rightarrow E_x = \frac{1}{3}E.$$

Концентрация молекул.

Теперь вспомним про количество молекул, передавших свой импульс стенке. На самом деле, только половина молекул будут иметь проекцию импульса на выбранную нами ось координат больше нуля. Именно они с течением того или иного времени долетят до стенки. Другая половина будут иметь отрицательный знак проекции, двигаться от стенки и никогда не долетят до неё. Учтём этот факт:

$$v_x > 0 \Rightarrow N_+,$$

$$v_x < 0 \Rightarrow N_-,$$

$$N_+ = N_- = \frac{1}{2}N.$$

Тогда концентрация молекул, движущихся «к стенке» и «от стенке» будут равны и будут равняться половине общей концентрации молекул:

$$n_+ = \frac{N_+}{V} = \frac{1}{2}n,$$

$$n_- = \frac{N_-}{V} = \frac{1}{2}n.$$

Окончательная замена переменных в уравнении.

Теперь заменим в нашем уравнении на соответствующие значения, зависящие от проекции скорости на оси координат и учтём, таким образом, тот факт, что молекулы могут двигаться в произвольном направлении, а не обязательно только в направлении «к стенке»:

$$E \rightarrow E_{x+},$$

$$n \rightarrow n_+,$$

$$P = 4n_+ \langle E_x \rangle.$$

Подставим вместо них выражения через прежние величины – выражение кинетической энергии проекции скорости через полную кинетическую энергию и выражение для концентрации молекул с положительным знаком проекции скорости на ось координат через общую концентрацию молекул:

$$\langle E_x \rangle = \frac{1}{3} \langle E \rangle,$$

$$n = \frac{1}{2} n_+.$$

Получим:

$$P = 4n_+ \langle E_x \rangle = 4 \cdot \frac{1}{2} n \cdot \frac{1}{3} \langle E \rangle = \frac{2}{3} n \langle E \rangle.$$

В итоге имеем:

$$P = \frac{2}{3} n \langle E \rangle$$

И так, основное уравнение МКТ в первой формулировке окончательно имеет следующий вид:

$$P = \frac{2}{3} n \langle E_{кин} \rangle \quad (2.9)$$

Получили одну из формулировок основного уравнения МКТ.

Теперь перейдем ко второй, более известной формулировке этого закона. И для этого вспомним выражение уравнения состояния в виде связи давления и температуры:

$$P = nkT.$$

Подставив в предыдущее уравнение, имеем:

$$nkT = \frac{2}{3} n \langle E_{кин} \rangle$$

Или, в окончательном виде (вторая формулировка основного уравнения МКТ):

$$\langle E_{кин} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (2.10)$$

2.5.1. Средняя квадратичная скорость

Подставим в последнее уравнение выражение для кинетической энергии:

$$\langle E_{кин} \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}.$$

Необходимо учесть, что среднему значению кинетической энергии будет соответствовать среднее значение квадрата скорости. Это объясняется тем, что усредняя энергию, мы усреднили квадрат скорости, а не саму скорость молекулы.

Почувствуйте разницу:

Усредним $x = \{1, 5, 9\}$:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{1+5+9}{3} = 5 \\ \langle x^2 \rangle &= \frac{1^2+5^2+9^2}{3} = \frac{1+25+81}{3} = \frac{107}{3} = 35.6666 \\ \sqrt{\langle x^2 \rangle} &= \sqrt{35.6666} = 5.97 \end{aligned}$$

Получим

$$\begin{aligned} \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} &= \frac{3}{2} kT \\ \langle v^2 \rangle &= \frac{3kT}{m_0} \end{aligned}$$

В итоге имеем выражение для среднеквадратической скорости:

$$v_{ср.кв.} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}},$$

Где под m_0 мы понимаем массу молекулы [кг].

Теперь подставим

$$\begin{aligned} m_0 &= \frac{\mu}{N_A} \text{ и } k = \frac{N_A}{R} : \\ v_{ср.кв.} &= \sqrt{\frac{3RT \cancel{N_A}}{\cancel{N_A} \mu}}. \end{aligned}$$

Получим

$$v_{ср.кв.} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (2.11)$$

2.6. Внутренняя энергия

Внутренняя энергия одноатомного идеального газа.

Как было только что показано, средняя кинетическая энергия одной молекулы составляет:

$$\langle E_{кин} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Внутренняя энергия – это энергия, содержащаяся в состоянии молекул самого газа. В случае идеального газа с выше принятыми допущениями (одноатомные молекулы – идеальные шарики, отсутствие взаимодействия), внутренняя энергия может содержаться лишь в виде кинетической энергии движения отдельных молекул. Тогда для вычисления внутренней энергии одного моля газа помножим среднюю кинетическую энергию одной молекулы на число молекул – число Авогадро:

$$U_{\mu} = N_A \langle E_{кин} \rangle = N_A \cdot \frac{3}{2} kT = \cancel{N_A} \cdot \frac{3}{2} \frac{R}{\cancel{N_A}} T = \frac{3}{2} RT .$$

Или, для произвольного количества вещества

$$U = \frac{3}{2} \nu RT$$

Внутренняя энергия идеального газа с произвольными молекулами.

Гипотеза о равном распределении энергии по степеням свободы.

Количество степеней свободы – количество независимых переменных однозначно определяющих механическую систему.

Количеством степеней свободы механической системы называется количество независимых координат (независимых движений), которыми описывается движение системы. Для материальной точки, количество степеней свободы равно трем. Для системы из N материальных точек количество степеней свободы равно $3N - M$, где M – количество жестких связей.

Можно показать, что для твердого тела количество степеней свободы равно 6: 3 поступательных и 3 вращательных.

Гипотеза: энергия равномерно распределяется по всем степеням свободы молекулы.

(следует из рассмотрения экспериментов по измерению теплоемкости идеального газа).

Тогда на каждую степень свободы движения молекулы приходится по $\frac{1}{2} kT$ кинетической энергии. $\left(i = 3 \Rightarrow \langle E_{кин} \rangle = \frac{3}{2} kT \right)$

Пусть по $\frac{1}{2} kT$ приходится на вращательную и поступательную степень свободы. Это постулат, который математически не выводится, а следует из

наблюдений. Тогда выражение для внутренней энергии идеального газа примет вид:

$$U = \frac{i}{2} \nu RT, \quad (2.12)$$

либо

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (2.13)$$

Здесь i – количество степеней свободы.

Замечание: о колебательных степенях свободы. Помимо поступательных и вращательных степеней свободы, молекула может обладать ещё и колебательными степенями. В этом случае на каждое колебание молекуле добавляется 2-е степени свободы – одна на поступательную и одна на вращательную энергии. Этот факт вполне согласуется с экспериментальными данными.

Следует заметить, однако, что исходя из принципов квантовой механики, известно – вращательное и колебательное движение молекул квантуются. Однако для возбуждения колебательного движения требуется гораздо больше энергии. Т.о. при нормальной температуре колебательные степени не возбуждаются.

3. Термодинамика (первое начало)

3.1. Работа газов по расширению

Рассмотрим цилиндр с поршнем, в котором находится идеальный газ. Поршень перемещается из положения (1) в положение (2). На поршень, площадью поперечного сечения S , действует внешняя сила \vec{F}' и сила \vec{F} , вызванная давлением газа P . Здесь и далее штрих у физической величины будет обозначать, что она относится к окружающей среде, а не к термодинамической системе. (\vec{F}' – внешняя сила).

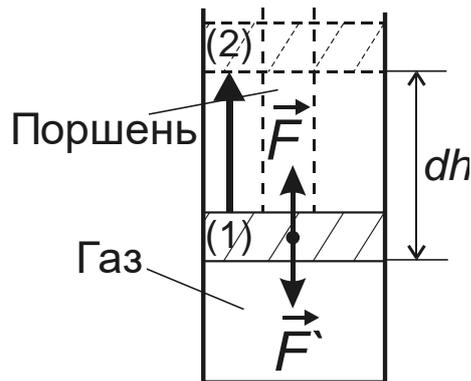


Рисунок 3.1

Вычисление работы газа – движение поршня

$$\left[\left(Df.P: P = \frac{F}{S} \right) \Rightarrow F = PS \right]$$

S – площадь поперечного сечения поршня.

Пусть поршень переместится на расстояние dh , тогда работа сил давления газа на поршень (работа термодинамической системой)

$$dA = \vec{F} \cdot d\vec{r} = Fdh,$$

$$(\vec{F} \uparrow \uparrow d\vec{r}),$$

$$\left[\begin{array}{l} |d\vec{r}| = dh, \\ \vec{F} \cdot d\vec{r} = Fdr = Fdh \end{array} \right].$$

Подставляя выражение силы через давление газа, получаем:

$$\left. \begin{array}{l} dA = Fdh \\ F = PS \end{array} \right\} dA = \underbrace{PS}_{dV} \cdot dh = PdV$$

Таким образом, элементарная работа газа по расширению равна

$$dA = PdV. \quad (3.1)$$

Теперь рассмотрим работу внешней силы над термодинамической системой ($\overline{F'}$). По III закону Ньютона:

$$\overline{F} = -\overline{F'}$$

Тогда

$$\begin{aligned} dA &= \overline{F} \cdot d\overline{r} = -\overline{F'} \cdot d\overline{r} = -dA', \\ dA' &= -dA. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Вывод: работа внешних сил над идеальным газом (по сжатию идеального газа) равна по абсолютной величине и противоположна по знаку работе газа по расширению.

3.2. Первое начало термодинамики

Рассмотрим закон сохранения энергии для термодинамической системы:

Изменение внутренней энергии термодинамической системы будет равно сумме количества переданной системе теплоты и работы, совершенной над системой:

$$dU = d'Q + d'A' \quad (3.3)$$

Замечание. Как и прежде, штрих у работы (A') обозначает, что это работа внешних сил над системой, а не работа самой термодинамической системы ($dA' = -dA$).

Штрих у значка дифференциала ($d'...$) означает, что это *не полный дифференциал*, а *просто дифференциал*. Под **полным дифференциалом** мы понимаем дифференциал функции нескольких переменных (в данном случае, P, V, T). Полный дифференциал берётся сразу по всем переменным $\left(df(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \right)$. *Просто*

дифференциал (не полный), также будет обладать свойствами дифференциала (в смысле, интеграл от него будет равен подынтегральной величине). Однако интеграл от него будет зависеть от пути интегрирования, тогда как интеграл от полного дифференциала всегда будет равен изменению подынтегральной величины ($\int dU = \Delta U$).

Не полный дифференциал мы будем понимать как дифференциал функции одной переменной, когда мы движемся по заданному пути – термодинамическому процессу. Такие дифференциалы мы будем ещё называть **элементарной величиной**. $d'Q$ – элементарное количество теплоты, $d'A$ – элементарная работа.

В отношении **полных дифференциалов** надо отметить, что их имеют только *функции* и *параметры состояния*.

Вернёмся к формулировке закона сохранения энергии. Вспомним, что работа системы равна по величине и противоположна по знаку работе над системой:

$$d'A' = -d'A.$$

Тогда

$$dU = d'Q - d'A .$$

Перенесём работу в левую часть и поменяем местами левую и правую части уравнения:

$$d'Q = dU + d'A . \quad (3.4)$$

Это ***I начало термодинамики*** в дифференциальной форме.

Проинтегрируем от состояния 1 до состояния 2:

$$\int_{(1)}^{(2)} dQ = \int_{(1)}^{(2)} dU + \int_{(1)}^{(2)} dA .$$

Замечание 1. Под знаком дифференциала мы не будем ставить штрих у значка дифференциала. Если говорить простым математическим языком, под интегралом значок $d...$ обозначает переменную, по которой будет вестись интегрирование и не является значком дифференциала. Если быть более точным, это значок ***меры***. В математике доказывается, что любой дифференциал является мерой (всегда, когда мы интегрируем дифференциал, то получаем выражение, стоящее под дифференциалом – *интеграл снимает значок дифференциала*). Однако, это разные математические конструкции и штрих, различающий полный и не полный дифференциал здесь не уместен.

Замечание 1. Мы будем использовать в обозначениях пределов интегрирования цифры в круглых скобках (в данном случае (1) и (2)). Они будут обозначать, что интегрирование ведётся от состояния (1) до состояния (2). В данном случае нам не важно, какой параметр состояния будет взят при интегрировании в качестве предела интегрирования реально. В тот момент, когда необходимо будет переходить к реальному интегрированию, вместо этих значков мы подставим реальные параметры состояния – V_1, T_1, P_1 и V_2, T_2, P_2 .

После интегрирования получаем:

$$Q = \Delta U + A . \quad (3.5)$$

I начало термодинамики в интегральной форме.

I начало термодинамики : *теплота, подведенная к*
термодинамической системе, идет на увеличение внутренней энергии
системы и работу газа по расширению.

Применение первого начала термодинамики к изопроцессам.

1. Изотерма: $T = const$.

$$d'Q = dU + d'A ,$$

$$U = \frac{i}{2} \nu RT ,$$

$$dU = \frac{i}{2} R dT ,$$

$$T = const \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dU = 0 .$$

Изменение внутренней энергии при изотермическом процессе равно нулю (внутренняя энергия не изменяется).

$$d'Q = d'A . \quad (3.6)$$

Найдём выражение для работы:

$$\begin{aligned}d'A &= PdV, \\P &= \frac{\nu RT}{V} \Rightarrow d'A = \nu RT \frac{dV}{V}, \\ \int_1^2 dA &= \int_1^2 \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = \nu RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \\ &= \nu RT (\ln V_2 - \ln V_1) = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}.\end{aligned}$$

Работа при изотермическом процессе равна:

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.7)$$

Из выражения для *I* начала термодинамики имеем:

$$Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.8)$$

При изотермическом процессе вся подведенная теплота идет на работу газа по расширению.

2. Изобара: $P=const$.

$$d'Q = dU + d'A.$$

Подставим выражение для работы:

$$\begin{aligned}d'A &= PdV, \\d'Q &= dU + PdV.\end{aligned}$$

Интегрируем:

$$\begin{aligned}\int_1^2 d'Q &= \int_1^2 dU + \int_1^2 PdV, \\Q &= \Delta U + P\Delta V.\end{aligned}$$

Выражение для *I* начала термодинамики:

$$Q = \Delta U + P\Delta V, \quad (3.9)$$

При этом, работа равна

$$A = P\Delta V. \quad (3.10)$$

3. Изохора: $V=const$.

$$V = const \Rightarrow dA = PdV = 0.$$

Работа при изохорном процессе равна нулю.

$$d'Q = dU, \quad (3.11)$$

$$\int_1^2 d'Q = \int_1^2 dU$$

$$Q = \Delta U . \quad (3.12)$$

При изохорном процессе вся теплота идет на увеличение внутренней энергии термодинамической системы.

4. Адиабата: $Q=0$.

$$Q = 0 \Rightarrow dU + d'A = 0 ,$$

$$d'A = -dU , \quad (3.13)$$

$$\int_1^2 d'A = \int_1^2 -dU ,$$

$$A = -\Delta U . \quad (3.14)$$

При адиабатном процессе работа газа по расширению совершается за счет убыли внутренней энергии.

3.3. Теплоемкость

Df. **Теплоёмкостью** называется отношение элементарной теплоты $d'Q$ к элементарному приращению температуры dT (в результате передачи этого количества теплоты).

Физический смысл. Теплоемкость – это количество теплоты необходимое для нагрева термодинамической системы на 1 К .

Замечание 1. С точки зрения точного математического определения, теплоемкость есть производная теплоты по температуре.

$$C = \frac{dQ}{dT} . \quad (3.15)$$

Замечание 2. Теплоемкость является функцией процесса, она не является функцией состояния.

Замечание 3. В исходном определении теплоемкость есть экстенсивная величина, т.е. зависит от количества вещества в рассматриваемой системе. На практике обычно используют нормированную на количество вещества (молярную) и на массу (удельную) теплоемкость.

$$C^\mu = \frac{C}{\nu} = \frac{dQ}{\nu dT} \quad - \text{молярная}, \quad (3.16)$$

$$C^\rho = \frac{C}{m} = \frac{dQ}{m dT} \quad - \text{удельная}. \quad (3.17)$$

Переход от одного выражения к другому:

$$\nu = \frac{m}{\mu} \Rightarrow C^{\mu} = \frac{C}{m/\mu} = \mu \frac{C}{m} = \mu C^{\rho}$$

Поскольку теплоёмкость есть функция процесса, необходимо указывать процесс, для которого рассчитывается та или иная теплоёмкость. Особый интерес представляют теплоёмкости для изопроцессов. Обычно рассматривается два вида теплоемкости:

- для изохорного процесса C_V ,
- для изобарного процесса C_P .

Теплоёмкости изотермического и адиабатического процессов не имеют смысла. Так для изотермического процесса ($T = const \Rightarrow dT = 0$):

$$C_T = \frac{dQ}{dT} = \frac{dQ}{0} = \infty$$

Для адиабатического процесса:

$$dQ = 0 \Rightarrow C_Q = \frac{0}{dT} = 0.$$

Стоит отметить, что теплоёмкость, приводимая в справочниках («Справочник химика», «Справочник физико-химических величин»,...), является теплоёмкостью для изобарного процесса – C_P , так как большинство химических реакций протекают при постоянном давлении. Обычно при атмосферном. По изохорной теплоёмкости C_V рассчитываются лишь взрывные, детонационные процессы.

3.3.1. Теплоемкость изохорного процесса

Для изохорного процесса C_V :

$$C_V = \frac{dQ}{dT}$$

Поскольку при изохорном процессе работа равна нулю,

$$\left. \begin{array}{l} d'Q = dU + d'A \\ V = const \Rightarrow dA = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow d'Q = dU + 0 = dU.$$

В итоге:

$$d'Q = dU$$

Из выражения для внутренней энергии

$$U = \frac{i}{2} \nu RT,$$

продифференцировав его, имеем:

$$dU = d\left(\frac{i}{2}\nu RT\right),$$

$$dU = \frac{i}{2}\nu R dT.$$

Подставляя полученные выражения в определение для теплоёмкости, имеем:

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{\frac{i}{2}\nu R \cancel{dT}}{\cancel{dT}} = \frac{i}{2}\nu R.$$

$$C_V = \frac{i}{2}\nu R. \quad (3.18)$$

Молярная теплоемкость для изохорного процесса:

$$C_V^\mu = \frac{i}{2}R. \quad (3.19)$$

3.3.1. Теплоёмкость изобарного процесса

Для изобарного процесса C_P :

Подставим в определение для теплоёмкости I начало термодинамики (в самом общем выражении $dQ = dU + dA$):

$$C_P = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU + dA}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dA}{dT}.$$

Учтём, что из предыдущих рассуждений $C_V = \frac{dU}{dT}$:

$$C_P = \frac{dU}{dT} + \frac{dA}{dT} = C_V + \frac{dA}{dT}$$

Вычислим элементарную работу ($dA = pdV$). Из уравнения Менделеева-Клайперона

$$PV = \nu RT,$$

Дифференцируя его

$$d(PV) = d(\nu RT),$$

И учитывая постоянство давления, получаем:

$$PdV = \nu R dT.$$

$$dA = PdV = \nu R dT$$

Тогда для изобарной теплоёмкости:

$$C_P = C_V + \frac{dA}{dT} = C_V + \frac{\nu R \cancel{dT}}{\cancel{dT}} = C_V + \nu R$$

$$C_p = C_V + \nu R . \quad (3.20)$$

Молярная теплоемкость для изобарного процесса:

$$C_p^\mu = C_V^\mu + R . \quad (3.21)$$

Приведённое выше соотношение (3.21) носит название **соотношения Майора** (или уравнения Майора).

3.3.2. Показатель адиабаты

Введём понятие показателя адиабаты. Показателем адиабаты называется величина, равная отношению изобарной и изохорной теплоёмкостей:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{C_p}{C_V} = \frac{(i/2)R + R}{(i/2)R} = \frac{(i/2 + 1)R}{(i/2)R} = \frac{i/2 + 1}{i/2} = \frac{(i/2 + 1) \cdot 2}{i} = \frac{i + 2}{i} , \\ \gamma &= \frac{i + 2}{i} . \end{aligned} \quad (3.22)$$

Как мы видим, характерной особенностью этой величины является тот факт, что она зависит только от количества степеней свободы молекулы. Таким образом, экспериментальное определение этой величины позволит **экспериментально определить** количество степеней свободы молекул конкретных газов и косвенно проверить гипотезу о равном распределении энергии по степеням свободы:

3.4. Уравнение Пуассона

Это уравнение описывает адиабатный процесс.

Рассмотрим I начало термодинамики:

$$d'Q = dU + d'A .$$

Из определения теплоемкости и рассмотрения изохорного процесса следует, что элементарное приращение внутренней энергии (*дифференциал*) равен произведению изохорной теплоёмкости на элементарное приращение (*дифференциал*) температуры:

$$\left. \begin{aligned} dQ &= dU + dA \\ V = const &\Rightarrow dA = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow dQ|_{V=const} = dU|_{V=const} ,$$

$$C_V = \frac{dQ}{dT} \Big|_{V=const} = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = C_V dT . \quad (3.23)$$

Вспомним также определение элементарной работы (*дифференциал, но не полный дифференциал*)

$$dA = PdV .$$

И подставим в I начало термодинамики:

$$dQ = dU + dA \Rightarrow dQ = C_v dT + PdV .$$

Адиабатный процесс – это процесс, протекающий без обмена теплотой с окружающей средой:

$$dQ = 0 \Rightarrow C_v dT + PdV = 0 .$$

Или

$$PdV = -C_v dT .$$

Теперь рассмотрим уравнение состояния (уравнение Менделеева-Клайперона):

$$PV = \nu RT .$$

Возьмём дифференциал от правой и левой частей уравнения:

$$\left[df (f(x) g(x)) = d(f(x)) \cdot g(x) + f(x) \cdot d(g(x)) \right]$$

$$d(PV) = d(\nu RT)$$

$$PdV + VdP = \nu RdT$$

\Rightarrow необходимый минимум на 4...

А теперь разделим полученные уравнения одно на другое:

$$\left\{ \begin{array}{l} PdV = -C_v dT \\ PdV + VdP = \nu RdT \end{array} \right\} \div$$
$$\frac{PdV}{PdV + VdP} = -\frac{C_v \cancel{dT}}{\nu R \cancel{dT}}$$

Проведя некоторые преобразования, получим:

$$\nu R \cdot PdV = -(C_v \cdot PdV + C_v \cdot VdP)$$

$$\nu R \cdot PdV + C_v \cdot PdV + C_v \cdot VdP = 0$$

$$(\nu R + C_v) \cdot PdV + C_v \cdot VdP = 0$$

Вспомнив выражение изобарной теплоёмкости через изохорную,

$$\left. \begin{aligned} (C_V + \nu R) \cdot PdV + C_V \cdot VdP = 0 \\ C_p = C_V + \nu R \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_p \cdot PdV + C_V \cdot VdP = 0$$

Перейдём к выражению следующего вида:

$$\frac{C_p}{C_V} PdV + VdP = 0.$$

Величина $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ была названа нами в предыдущем параграфе показателем адиабаты. Разделим уравнение на PV :

$$\gamma PdV + VdP = 0 \mid \div PV,$$

$$\frac{\gamma \cancel{R}dV}{\cancel{RV}} + \frac{\cancel{V}dP}{P\cancel{V}} = 0,$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0,$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0.$$

\Rightarrow необходимый минимум на 5...

Вариант 1 (продолжение вывода – вариант учебника, ниже другой)

Заменим в получившемся уравнении выражения dx/x на $d(\ln x)$:

$$\gamma d \ln V + d \ln P = 0,$$

$$\left[d \ln x = (\ln x)' dx = \frac{1}{x} dx = \frac{dx}{x} \right].$$

Преобразуем получено выражение. Внесём показатель γ под знак дифференциала:

$$d(\gamma \ln V) + d(\ln P) = 0.$$

Внесём множитель перед логарифмом в качестве показателя степени под логарифм:

$$d(\ln V^\gamma) + d(\ln P) = 0.$$

Заменяем сумму дифференциалов на дифференциал суммы:

$$d(\ln V^\gamma + \ln P) = 0.$$

Заменяем сумму логарифмов на логарифм произведения:

$$d(\ln(V^\gamma P)) = 0.$$

Учитывая, что нулю равен дифференциал от постоянной функции, получим:

$$[df(x) = 0 \Rightarrow f(x) = \text{const}],$$

$$\ln(V^\gamma P) = \text{const}$$

Если логарифм функции есть постоянная, постоянной равна и сама функция.

$$[\ln f(x) = \text{const} \Rightarrow f(x) = \text{const}]$$

$$[\ln f(x) = \text{const} \Rightarrow f(x) = e^{\text{const}} = \text{const}_1]$$

$$V^\gamma P = \text{const}$$

Вариант 2 (другой вариант продолжения вывода)

Перенесём второе слагаемое в правую часть:

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}$$

и проинтегрируем:

$$\int \gamma \frac{dV}{V} = \int -\frac{dP}{P}$$

Получим:

$$\gamma \ln V = -\ln P + C_1.$$

Вернём первое слагаемое из правой части в левую

$$\gamma \ln V + \ln P = C_1$$

и воспользуемся рядом свойств логарифма:

$$a \ln b = \ln b^a \Rightarrow \ln V^\gamma + \ln P = C_1,$$

$$\ln a + \ln b = \ln(a \cdot b) \Rightarrow \ln(V^\gamma P) = C_1,$$

$$\ln e^a = a \Rightarrow \ln(V^\gamma P) = \ln \left(\underbrace{e^{C_1}}_C \right),$$

$$\ln(V^\gamma P) = \ln C.$$

Получили тоже утверждение, что и при рассуждении по варианту (1) – объём в степени γ , умноженный на давление есть константа.

$$V^\gamma P = const.$$

Мы получили первое выражение для уравнения Пуассона:

$$PV^\gamma = const$$

Используя уравнение Менделеева-Клайперона, получим другие выражения этого уравнения:

$$PV = \nu RT \Rightarrow P = \frac{\nu RT}{V}$$

$$\frac{\nu RT}{V} \cdot V^\gamma = const$$

$$\nu RT V^{\gamma-1} = const$$

$$TV^{\gamma-1} = \frac{const}{\nu R} = const_1$$

Второе:

$$TV^{\gamma-1} = const$$

$$PV = \nu RT \Rightarrow V = \frac{\nu RT}{P}$$

$$P \left(\frac{\nu RT}{P} \right)^\gamma = const$$

$$\frac{\nu^\gamma R^\gamma T^\gamma}{P^\gamma} \cdot \nu^\gamma R^\gamma T^\gamma = const$$

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = \frac{const}{v^\gamma R^\gamma} = const_2$$

И третье:

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = const$$

В результате имеем:

$$PV^\gamma = const, \quad (3.24)$$

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma;$$

$$TV^{\gamma-1} = const, \quad (3.25)$$

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1};$$

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = const, \quad (3.26)$$

$$\frac{T_1^\gamma}{P_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^\gamma}{P_2^{\gamma-1}},$$

где

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (3.27)$$

– показатель адиабаты.

3.5. Работа в адиабатическом процессе

Вариант 1 (вывод – вариант учебника, ниже другой)

Используем выражение для элементарной работы:

$$dA = PdV.$$

Из уравнения Пуассона найдем выражение давления через объём и константу:

$$PV^\gamma = const = C \Rightarrow P = \frac{C}{V^\gamma}.$$

В дальнейшем нам понадобится выражение этой константы через состояния термодинамической системы (через параметры отдельных состояний):

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = C.$$

В итоге для элементарной работы имеем:

$$dA = PdV = \frac{C}{V^\gamma} dV = C \frac{dV}{V^\gamma}$$

Рассчитаем работу в адиабатическом процессе, проинтегрировав элементарную работу:

$$\begin{aligned} A &= \int_{(1)}^{(2)} dA = \int_{(1)}^{(2)} C \frac{dV}{V^\gamma} = C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = C \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV = \\ &= C \cdot \frac{1}{-\gamma+1} V^{-\gamma+1} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{C(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})}{1-\gamma} \end{aligned}$$

Подставим вместо константы её выражение через давление и объём в первом состоянии, затем преобразуем выражение:

$$\begin{aligned} P_1V_1^\gamma = C \Rightarrow A &= \frac{P_1V_1^\gamma (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})}{1-\gamma} = \\ &= \frac{P_1V_1^\gamma (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})}{1-\gamma} = \frac{P_1V_1 (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})}{V_1^{1-\gamma} (1-\gamma)} = \\ &= \frac{P_1V_1 \left(\frac{V_2^{1-\gamma}}{V_1^{1-\gamma}} - \frac{\cancel{V_1^{1-\gamma}}}{\cancel{V_1^{1-\gamma}}} \right)}{1-\gamma} = \frac{P_1V_1 \left(\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} - \frac{\cancel{V_1^{1-\gamma}}}{\cancel{V_1^{1-\gamma}}} \right)}{1-\gamma} = \frac{P_1V_1 \left(\frac{1}{\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-(1-\gamma)}} - 1 \right)}{1-\gamma} \end{aligned}$$

$$= \frac{P_1 V_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{-(1-\gamma)} - 1 \right)}{1-\gamma} = \frac{P_1 V_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right)}{1-\gamma} = \frac{P_1 V_1 \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right)}{\gamma-1}$$

Получили первое выражение для работы:

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right)$$

Второе выражение получим, заменив давление на температуру через уравнение Менделеева-Клайперона:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow A = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right)$$

$$A = \frac{RT_1}{\gamma-1} \frac{m}{\mu} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right), T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

В результате работа в адиабатическом процессе:

$$A = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{RT_1}{\gamma-1} \frac{m}{\mu} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) = \frac{RT_1}{\gamma-1} \frac{m}{\mu} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3.28)$$

Вариант 2 (другой вариант вывода той же формулы)

Приведём ещё один вариант вывода уравнения для работы адиабатного процесса. Для этого сначала получим ещё одно хорошее соотношение. Вспомним выражение (3.22):

$$\gamma = \frac{i+2}{i}.$$

Разрешим его относительно i :

$$\begin{aligned} \gamma i &= i + 2, \\ \gamma i - i &= 2, \\ (\gamma - 1)i &= 2, \\ i &= \frac{2}{\gamma - 1}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Теперь вернёмся к доказательству. Рассмотрим ещё раз соотношение (3.23):

$$dU = C_v dT$$

Проинтегрируем его:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 C_V dT ,$$
$$U_2 - U_1 = C_V T_2 - C_V T_1 = C_V \Delta T ,$$
$$\Delta U = C_V \Delta T = \nu C_V^\mu \Delta T .$$

Теперь вспомним *I Начало Термодинамики* для адиабатного процесса, выразим оттуда работу и подставим только что полученное выражение:

$$A = \Delta U = \nu C_V^\mu \Delta T =$$

Подставим выражение для теплоёмкости изохорного процесса

$$= \nu \frac{i}{2} R \Delta T =$$

И выражение γ через i :

$$= \frac{2}{2(\gamma - 1)} \nu R \Delta T = \frac{1}{\gamma - 1} \nu R \Delta T =$$

Из уравнения Менделеева-Клайперона получим значение количества вещества, умноженного на универсальную газовую постоянную:

$$PV = \nu RT ,$$
$$\nu R = \frac{PV}{T} .$$

И подставим вместо них выражение через давление, объём и температуру:

$$= \frac{1}{\gamma - 1} \frac{P_1 V_1}{T_1} \Delta T = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \frac{T_1 - T_2}{T_1} =$$
$$= \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) =$$

Теперь из уравнения адиабаты (уравнения Пуассона) выразим соотношение температур

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} ,$$
$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} .$$

И тоже подставим в наше выражение:

$$= \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right) .$$

Получили абсолютно тоже выражение для работы при адиабатном процессе, что и при прежнем методе доказательства.

3.6. К вопросу об аддитивности теплоёмкости

Рассмотрим газовую смесь или другую многокомпонентную систему.

Внутренняя энергия макросистемы (термодинамической системы, газа,...) равна сумме средней механической энергии всех молекул системы:

$$U = N \cdot \langle E_{Mex.} \rangle = \nu N_A \cdot \langle E_{Mex.} \rangle,$$

где

N – число молекул.

Тогда для смеси веществ (в частности, для смеси газов) имеем:

$$U = \sum_i N_i \cdot \langle E_{Mex.i} \rangle = \sum_i \nu_i N_A \cdot \langle E_{Mex.i} \rangle.$$

Здесь общее количество вещества равно сумме молей всех компонентов смеси

$$\nu = \sum_i \nu_i.$$

Это следует, как минимум из того, что средняя механическая энергия молекулы зависит только от температуры и ни от чего более. В частности, для газа:

$$\langle E_{Mex.i} \rangle = \frac{i}{2} kT = f(T).$$

Учтём, что внутренняя энергия всех компонентов системы (газов смеси) равно:

$$U_i = \nu_i N_A \cdot \langle E_{Mex.i} \rangle.$$

Тогда:

$$U = \sum_i \underbrace{\nu_i N_A \cdot \langle E_{Mex.i} \rangle}_{U_i} = \sum_i U_i.$$

То есть внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий всех компонентов системы, взятых в отдельности в тех же условиях. Это верно и для её дифференциала (элементарного изменения):

$$dU = \sum_i dU_i$$

Теперь разберёмся с работой. Элементарная работа равна:

$$dA = PdV .$$

Используя для смеси газов закон Дальтона:

$$P = \sum_i P_i ,$$

получим:

$$dA = PdV = \left(\sum_i P_i \right) dV = \sum_i P_i \cdot \underbrace{dV}_{dA_i} = \sum_i dA_i .$$

То есть работа смеси газов равна сумме работ, которые были бы совершены каждым газом смеси, будь он взят отдельно при тех же условиях.

Тогда подставляя выражение для *внутренней энергии* и *работы* в определение *теплоёмкости* и воспользовавшись выражением для *I начала термодинамики*

$$dQ_i = dU_i + dA_i ,$$

получим:

$$\begin{aligned} C &= \frac{dQ}{dT} = \frac{dU + dA}{dT} = \frac{\sum_i U_i + \sum_i dA_i}{dT} = \\ &= \frac{\sum_i U_i + dA_i}{dT} = \sum_i \frac{U_i + dA_i}{dT} = \sum_i \frac{dQ_i}{dT} = \sum_i C_i . \end{aligned}$$

Мы получили правило аддитивности теплоёмкости для смеси – теплоёмкость смеси равна сумме теплоёмкостей всех компонентов смеси:

$$C = \sum_i C_i = \sum_i \nu_i C_i^\mu = \sum_i m_i C_i^\rho .$$

В частности, для молярной теплоёмкости:

$$C^\mu = \sum_i n^\mu C_i^\mu ,$$

где

$$n^\mu = \frac{V_i}{V} \text{ – мольные доли.}$$

Для удельной теплоёмкости:

$$C^\rho = \sum_i n^\rho C_i^\rho ,$$

$$n^\rho = \frac{m_i}{m} \text{ – массовая концентрация.}$$

4. Реальные газы

4.1. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Состояние реальных газов *описывается уравнением Ван-дер-Ваальса*. Наличие двух поправочных коэффициентов, в отличие от уравнения Менделеева-Клайперона, связано с двумя допущениями, принятыми при определении идеального газа:

1. бесконечно малый собственный объем молекул
 2. отсутствие межмолекулярного взаимодействия
- для одного моля имеем:

$$\left(P + \frac{a}{V_{\mu}^2} \right) (V_{\mu} - b) = RT . \quad (4.1)$$

Для произвольного количества:

$$\left(P + \frac{v^2 a}{V^2} \right) \left(\frac{V}{v} - b \right) = RT . \quad (4.2)$$

Здесь a и b поправочные коэффициенты:

a – поправка на межмолекулярное взаимодействие,

b – поправка на собственный объем молекул.

Идеальный газ стремится к реальному газу при высоком давлении и низкой температуре.

4.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Изотерма реального газа выглядит следующим образом:

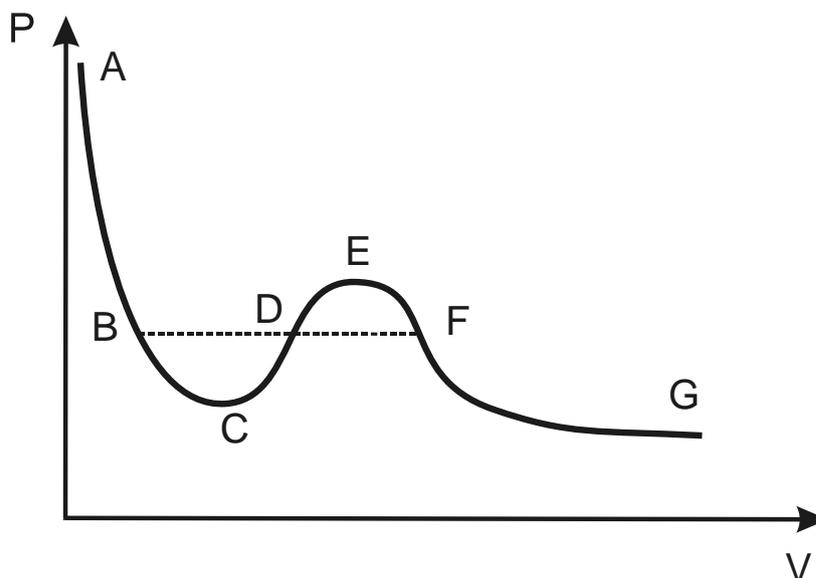


Рисунок 4.1

Общий вид изотермы реального газа

Кривая представляет собой «честно» построенный по уравнению график. Странным здесь кажется то, что на участке $C-D-E$ с увеличением объема

давление растёт. На самом деле, из экспериментальных данных видно, что реально процесс протекает по пунктирной линии (**B-D-F**).

Не трудно заметить, что в отдельности участки **A-B** и **F-G** напоминают изотермы. Действительно, участок **A-B** отвечает изотерме жидкого фазового состояния, а участок **F-G** – изотерме газа. При этом пунктирная линия **B-D-F** является фазовым переходом. Во время фазового перехода увеличение объёма (за счёт образования газовой фазы) происходит действительно при постоянном давлении.

Рассмотрим изотермы реального газа при различных температурах.

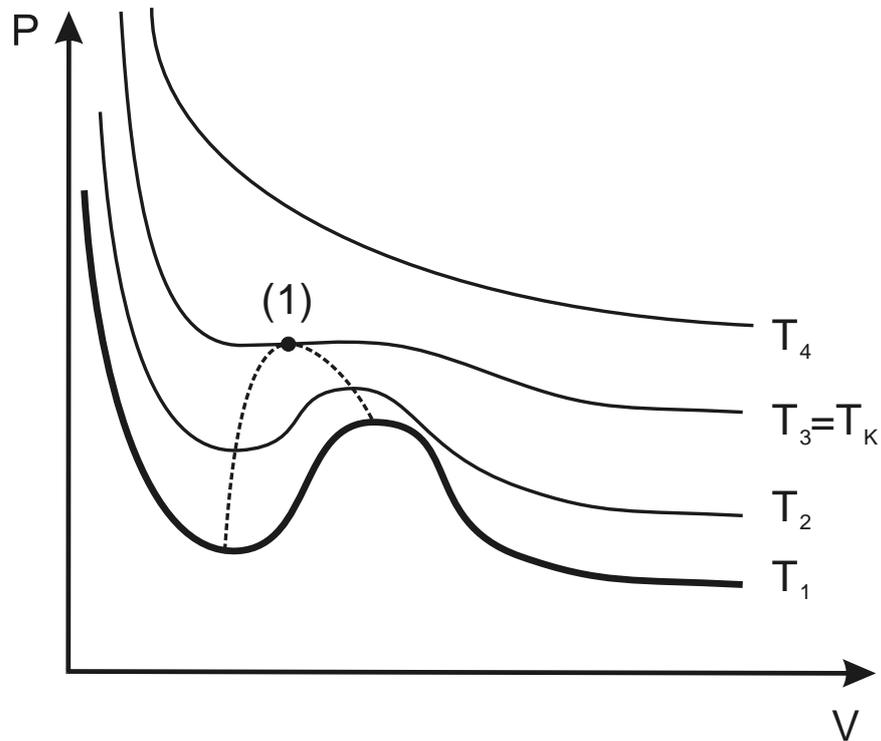


Рисунок 4.2

Зависимость изотермы реального газа от температуры

$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4$$

Температура $T_K = T_3$ называется **критической температурой**. При больших значениях температуры газ *невозможно перевести в жидкое состояние никаким повышением давления*. Точка (1) при этом называется **точкой росы**. Давление и молярный объём вещества в *критической точке* называют критическим давлением $P_{кр}$ и критическим молярным объёмом $V_{\mu кр}$. Существует выражение поправочных коэффициентов Ван-дер-Ваальса через критические параметры:

$$V_{\mu кр.} = 3b ,$$

$$P_{кр.} = \frac{a}{27b^2} ,$$

$$T_{кр.} = \frac{3a}{27Rb} .$$

4.3. Фазовые переходы

Скажем здесь же пару слов о равновесии между жидкой и газовой фазой, и вообще о фазовых переходах (хотя этот вопрос относится к другой теме). При переходе в жидкое состояние объём нашего вещества резко уменьшается. Вспомним: газ заполняет весь предоставленный ему объём, что нельзя сказать о жидкости. Таким образом, после перехода их газообразного в жидкое состояние, над поверхностью жидкости может образоваться свободное пространство. К тому же оно может быть заполнено теми газами, которые не перешли в конденсированное состояние. При этом молекулы жидкости непрерывно будут переходить обратно в газообразное состояние. Молекулы газа наоборот будут конденсироваться. В итоге в системе установится динамическое равновесие – система перейдёт в равновесное состояние. При этом в объёме, где установилось это равновесие, пары жидкости создадут определённое *парциальное давление*, которое называется *давление насыщенного пара* $P_{н.п.}$.

Для данного конкретного вещества давление насыщенного пара сильно зависит от температуры и только от неё. С ростом температуры оно возрастает. Процесс *кипения* есть процесс, возникающий, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению (скажем, атмосферному давлению, если рассматривать жидкость в незамкнутом объёме...). При этом процесс перехода жидкости в газообразную фазу начинает протекать не только на поверхности вещества, но и во всём объёме. начинают образовываться пузырьки газа внутри жидкой фазы... Таки образом, прямая ***B-D-F*** на Рисунок 4.1 отвечает именно тому состоянию, когда давление P сравнивается с давлением насыщенного пара $P_{н.п.}$.

В принципе, пары вещества будут в наличии и над поверхностью твёрдой фазы, однако их давление в этом случае будет значительно ниже. Этот процесс называется *сублимацией* (термин имеет ещё и другие значения).

Любой фазовый переход в любом случае будет сопровождаться выделением тепла при конденсации пара или затвердевании/замерзании жидкости и поглощением тепла при испарении или плавлении. Эта теплота называется теплотой парообразования ($Q_{Парообр.}$) и теплотой плавления ($Q_{Пл.}$). На Рисунок 4.1 этой величине будет в первом приближении соответствовать работа на участке BF:

$$Q_{Парообр.} = P_{B=D=F} \cdot \Delta V_{BF}.$$

Однако модели фазовых переходов гораздо более сложны и данная формула может представлять теплоту парообразования лишь в идейном плане (лишь в принципе).

Как мы уже сказали, в равновесном состоянии над поверхностью жидкости в равновесном состоянии устанавливается определённое значение давление паров этой жидкости – давление насыщенного пара. Если же мы увеличим или уменьшим объём, парциальное давление паров уже не будет равно давлению насыщенного пара. В этом случае равновесие системе будет нарушено и начнёт протекать процесс конденсации или испарения. Надо понимать, что при *термодинамическом* равновесии оба процесса идут постоянно и уравнивают друг

друга. Однако в данном случае, один из процессов начнёт преобладать над другим. И в этом случае также процесс испарения или конденсации будут сопровождаться поглощением или выделением тепла. Так, если мы увеличим свободный объём над поверхностью жидкости, парциальное давление её паров станет меньше давления насыщенного пара. При этом жидкость начнёт испаряться. Отдаваемое количество теплоты приведёт к понижению температуры относительно температуры окружающей среды. Однако при переходе к равновесному состоянию температура жидкости выровняется за счёт понижения температуры самой окружающей среды.

5. Второе начало термодинамики

5.1. Формулировка второго начала

II начало термодинамики, формулировка Томсона. Невозможность существования кругового процесса, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт охлаждения теплового резервуара.

Невозможность построения вечного двигателя второго рода: нельзя бесконечно черпать энергию из одного и того же резервуара, постоянно охлаждая его.

II начало термодинамики, формулировка Клаузиуса. Невозможно забирать тепло от менее нагретого тела и передавать его более нагретому без совершения работы.

Самопроизвольно теплота всегда передаётся от более нагретого тела менее нагретому, а не наоборот.

II начало термодинамики, формулировка Планка. Невозможно построить периодически действующую тепловую машину, единственным результатом действия которой было бы поднятие груза за счёт охлаждения теплового резервуара.

Экзотика от Макса Планка. ☺.

Физический смысл второго начала термодинамики:

Если первое начало термодинамики определяет возможность (принцип) протекания того или иного термодинамического процесса, то второе начало термодинамики определяет направление его самопроизвольного течения. Как будет показано ниже, самопроизвольно все процессы будут протекать в сторону увеличения энтропии.

5.2. Цикл Карно

Df. Тепловой машиной называется термодинамическая система, осуществляющая циклический процесс и предназначенная для превращения теплоты в работу.

Карно предположил идеальную тепловую машину, работающую по равновесному (обратимому) циклу, коэффициент полезного действия (КПД) которой является максимально возможным КПД для любой тепловой машины.

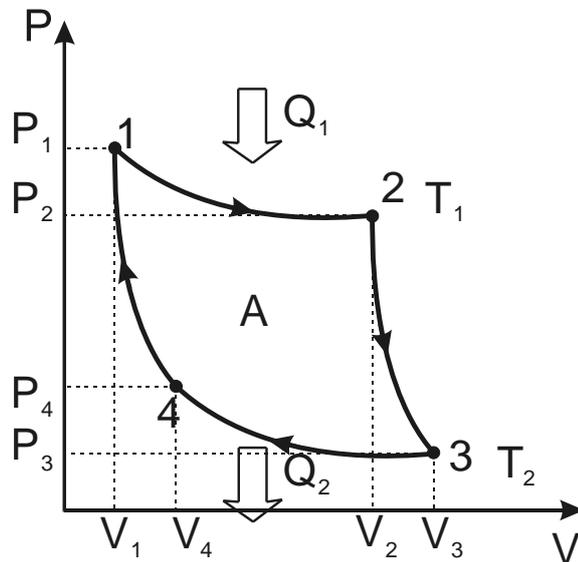


Рисунок 5.1

Цикл Карно (подробный график)

Цикл Карно состоит из двух изотерм и двух адиабат. Участок 1–2 изотермическое расширение. На этом участке тепловая машина получает от нагревателя теплоту Q_1 и совершается часть работы. Участок 2–3 адиабатическое расширение – основная работа машины [по крайней мере, без этого участка машина не производила бы работу – работа есть площадь всего цикла, на этом участке система смещается в такое состояние, что отданное при охлаждении холодильнику тепло уже не будет равно принятому теплу от нагревателя]. На этом участке машина переходит в состояние, в котором произойдет сброс излишней теплоты холодильнику. Участок 3–4 изотермическое сжатие. На этом участке тепловая машина отдаёт холодильнику теплоту Q_2 [излишки теплоты, без этого систему будет не привести в исходное состояние, при этом совершается отрицательная работа]. Участок 4–1 адиабатическое сжатие. На этом участке система приводится в исходное состояние [отрицательная работа по сжатию рабочего тела – газа].

КПД.

Пусть A – работа, совершаемая тепловой машиной. Тогда по закону сохранения энергии:

$$A = Q_1 - Q_2$$

Здесь и далее, пока об этом не будет сказано отдельно, теплоты Q_1 и Q_2 мы берём по абсолютной величине, не учитывая направление, в котором передаётся теплота (теплота, передаваемая системе из окружающей среды, считается положительной, а теплота, передаваемая из системы в окружающую среду – отрицательной). Иначе пришлось бы учесть, что $Q_1 > 0$, а $Q_2 < 0$.

Для любой (произвольной, необязательно обратимой) тепловой машины

$$КПД = \eta = \frac{\langle \text{работа, энергия – полезная} \rangle}{\langle \text{работа, энергия – полная} \rangle} = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

В итоге

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \tag{5.1}$$

Здесь мы принимаем, что полезная работа или энергия – есть сама работа, так как для этого и создана тепловая машина. Полная энергия – это теплота, получаемая от нагревателя.

Теорема Карно.

КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, зависит только от температуры нагревателя T_1 и температуры холодильника T_2 и не зависит от устройства машины и вида рабочего вещества. Более точно, КПД цикла Карно помимо формулы (5.1) описывается уравнением:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Этим же уравнением будет описываться КПД любой идеальной тепловой машины (*тепловой машины, работающей по циклу, состоящему из обратимых процессов*). И это мы сейчас докажем.

Докажем уравнение, описывающее КПД цикла Карно. Для этого докажем, что в случае цикла Карно:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Схема доказательства:

1. Сначала докажем, что:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Для этого рассмотрим адиабаты 2–3, 4–1, которые описываются уравнением Пуассона. Причём запишем уравнение в виде (3.25). При этом обратим внимание, что состояния (1) и (2) связаны изотермой и, следовательно, будут иметь одну и ту же температуру (температуру T_1). Также и состояния (3) и (4) связаны изотермой и, следовательно, будут иметь одну и ту же температуру (температуру T_2). Таким образом, в левой части обеих адиабат будет стоять одна и та же температура T_1 . В правой части обеих адиабат будет также стоять одна и та же температура T_2 . Получим:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

Преобразуя полученные выражения, докажем наше утверждение.

2. Рассмотрим для изотерм 1–2 и 3–4 *I* начало термодинамики и работу, совершаемую в ходе этих процессов. Для изотермического процесса изменение внутренней энергии равно 0 и вся теплота идёт на работу, совершается в ходе процесса. Для произвольной изотермы, где объём изменяется от V_1 до V_2 , таким образом, мы сможем записать следующее выражение:

$$Q = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Исходя из этого выражения, запишем уравнения, связывающие теплоту и изменение объёма для изотерм 1–2 и 3–4:

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

И, наконец, заметим, что в правых частях обоих уравнений стоят логарифмы отношений объёмов, равенство которых мы только что доказали. Разделив одно уравнение на другое, получим необходимое нам утверждение.

И так, **доказательство** более подробно:

Для адиабат 2–3, 4–1 (уравнение Пуассона) имеем:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

Разделим одно уравнение на другое и сократим температуры

$$\frac{\cancel{T_1} V_2^{\gamma-1}}{\cancel{T_1} V_1^{\gamma-1}} = \frac{\cancel{T_2} V_3^{\gamma-1}}{\cancel{T_2} V_4^{\gamma-1}},$$

$$\frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} = \frac{V_3^{\gamma-1}}{V_4^{\gamma-1}}.$$

Вынесем степень за скобки:

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}.$$

Прологарифмируем правую и левую части:

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}.$$

Вспомним, что для логарифмов:

$$a \ln b = \ln b^a .$$

Вынесем степень выражения под логарифмом в качестве коэффициента перед логарифмом и сократим левую и правую часть:

$$\cancel{(\gamma-1)} \ln \frac{V_2}{V_1} = \cancel{(\gamma-1)} \ln \frac{V_3}{V_4} .$$

Мы доказали первое утверждение:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4} .$$

Далее, для изотерм 1-2, 3-4 *И начало термодинамики (интегральная форма)* будет иметь вид:

$$\left. \begin{array}{l} Q = \Delta U + A \\ \Delta U = 0 \text{ (} T = \text{const)} \end{array} \right\} \Rightarrow Q = A .$$

Причём работа в изотермическом процессе (при переходе $V_1 \rightarrow V_2$):

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Тогда для изотермического процесса при изменении объёма от V_1 до V_2 :

$$Q = A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Для изотерм 1-2 ($Q_1, T_1, V_1 \rightarrow V_2$):

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Для изотерм 3-4 ($Q_2, T_2, V_4 \rightarrow V_3$):

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} .$$

Поделим одно уравнение на другое:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\cancel{RT_1} \ln \frac{V_2}{V_1}}{\cancel{RT_2} \ln \frac{V_3}{V_4}} .$$

В итоге мы получили (это выражение нам ещё понадобится):

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{5.2}$$

Вернёмся к КПД тепловой машины:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Итак, для произвольной тепловой машины КПД:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Для Идеальной тепловой машины (цикл Карно) КПД:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (5.3)$$

Причём, можно показать, что

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \eta_{\text{Реальной тепловой машины}} \leq \eta_{\text{Идеальной тепловой машины}}, \quad (5.4)$$

то есть, КПД любой тепловой машины не может превосходить КПД цикла Карно. (*В этом заключается суть второй теоремы Карно*)

Проявление II начала термодинамики в выражении, через цикл Карно заключается в том, что не просто нельзя построить вечно работающую за счёт одного теплового резервуара тепловую машину (вечный двигатель второго рода), но, вообще, её КПД никогда не будет превосходить КПД цикла Карно.

Иначе.

Цикл Карно и второе начало термодинамики

Трактовка цикла Карно с точки зрения второго начала термодинамики: *невозможность существования тепловой машины с КПД превышающим КПД цикла Карно.*

5.3. Термодинамическая шкала температур

Соотношение

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

полученное нами в ходе доказательства даёт возможность ввести термодинамическую шкалу температур. В этом случае, отношение двух термодинамических температур будет равно отношению теплоты, получаемой от нагревателя и отдаваемой холодильнику в хорде цикла Карно. Преимущество данной шкалы состоит в том, что во-первых, эта шкала не зависит от рабочего тела, используемого в данном цикле (*это доказывается отдельно*), и, вообще, не зависит от свойств конкретного вещества. Во-вторых, нам достаточно только одной реперной температурной точки (*системы с точно известной температурой*), а не двух как в случае с

температурой по Цельсия или по Кельвину. Такой точкой в системе СИ является *тройная точка воды* (мы уже говорили о ней выше).

5.4. Равенство и неравенство Клаузиуса

Рассмотрим ещё раз равенство полученное при выводе формулы КПД цикла Карно:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Перенесём оба выражения в левую часть.

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

А теперь вспомним, что с учётом направления, в котором передаётся теплота (с учётом знака) $Q_2 < 0$. Тогда имеем:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{5.5}$$

Разобьём цикл Карно на 4-е части.

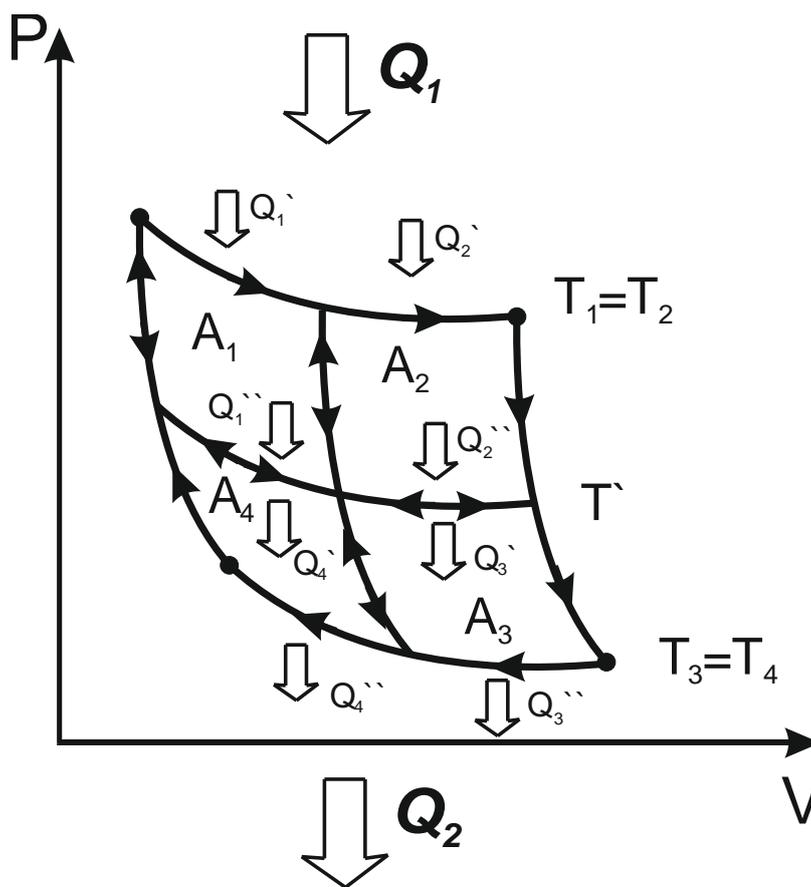


Рисунок 5.2
Составной цикл Карно.

Заметим, что на Рисунок 5.2 выражение (5.5) для большого цикла можно составить, как сумму подобных выражений для маленьких циклов. При этом, правда, надо учесть, что:

$$Q_1'' = -Q_4' \text{ и } Q_2'' = -Q_3'.$$

Более подробно. Распишем равенство (5.5) для всех 4-х маленьких циклов и просуммируем эти уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_1''}{T'} = 0 \\ \frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_2''}{T'} = 0 \\ \frac{Q_3'}{T'} + \frac{Q_3''}{T_3} = 0 \\ \frac{Q_4'}{T'} + \frac{Q_4''}{T_4} = 0 \end{aligned} \right\} +$$

Получим:

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_1''}{T'} + \frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_2''}{T'} + \frac{Q_3'}{T'} + \frac{Q_3''}{T_3} + \frac{Q_4'}{T'} + \frac{Q_4''}{T_4} = 0.$$

А теперь учтём равенства теплот и температур и упростим полученное выражение:

$$\left. \begin{aligned} \frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_1''}{T'} + \frac{Q_2'}{T_1} + \frac{Q_2''}{T'} + \frac{Q_3'}{T'} + \frac{Q_3''}{T_3} + \frac{Q_4'}{T'} + \frac{Q_4''}{T_4} = 0 \\ Q_1'' = -Q_4' \\ Q_2'' = -Q_3' \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \cancel{\frac{-Q_4'}{T'}} + \frac{Q_2'}{T_2} + \cancel{\frac{-Q_3'}{T'}} + \cancel{\frac{Q_3'}{T'}} + \frac{Q_3''}{T_3} + \cancel{\frac{Q_4'}{T'}} + \frac{Q_4''}{T_4} = 0.$$

Мы получили следующее выражение:

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_3''}{T_3} + \frac{Q_4''}{T_4} = 0 \quad \text{или} \quad \sum_{\text{По периметру}} \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

Теперь вспомним, что $T_1=T_2$ и $T_3=T_4$:

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_3''}{T_3} + \frac{Q_4''}{T_4} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_1} + \frac{Q_3''}{T_3} + \frac{Q_4''}{T_3} = 0$$

Затем приведём 1-е, 2-е и 3-е, 4-е слагаемые к общему знаменателю и заметим, что в числителе стоят теплоты «большого» цикла Карно Q_1 и Q_2 :

$$\frac{\overbrace{Q_1' + Q_2'}^{Q_1}}{T_1} + \frac{\overbrace{Q_3'' + Q_4''}^{Q_2}}{T_3} = 0.$$

Мы получили уравнение (5.5), как сумму уравнений для малых циклов:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_3} = 0.$$

В случае произвольного обратимого цикла, мы можем разбить его на очень много маленьких-маленьких (на самом деле, бесконечно маленьких) циклов Карно. И в этом случае мы можем показать, что, просуммировав уравнения (5.5) для всех маленьких циклов, сумма отношений $\frac{Q}{T}$ для всех «внешних» сторон этих маленьких циклов (то есть, тех изотерм, которые касаются «большого» цикла) будет равна 0.

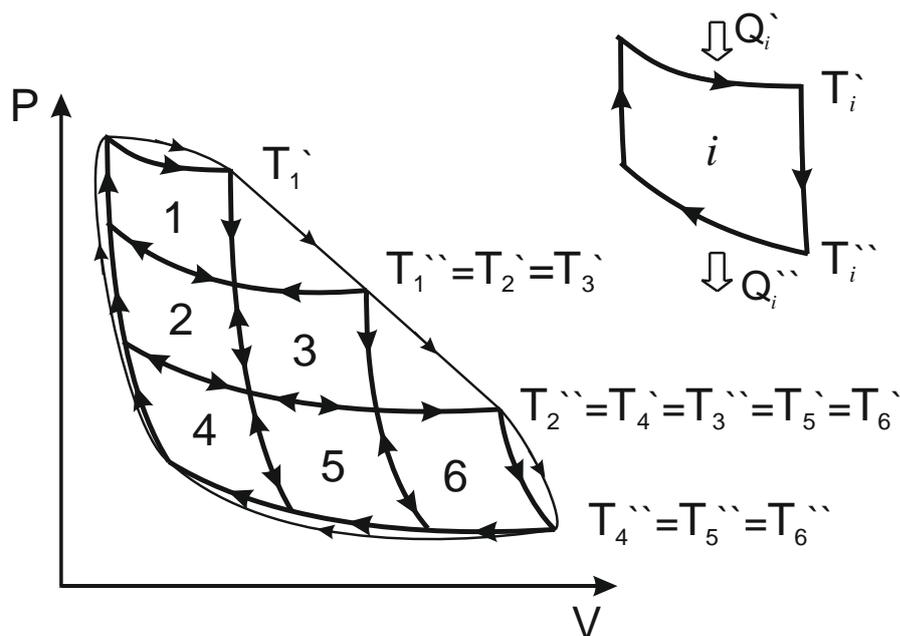


Рисунок 5.3
Произвольный (обратимый) цикла и циклы Карно

Для Рисунок 5.3 будем иметь:

$$Q_1'' = -Q_2', \quad Q_2'' = -Q_4', \quad Q_3'' = -Q_5',$$

$$T_1'' = T_2', \quad T_2'' = T_4', \quad T_3'' = T_5'$$

и

$$\frac{Q_1''}{T_1''} = -\frac{Q_2'}{T_2'}, \quad \frac{Q_2''}{T_2''} = -\frac{Q_4'}{T_4'}, \quad \frac{Q_3''}{T_3''} = -\frac{Q_5'}{T_5'}.$$

Тогда для суммы по всем циклам после упрощения (убираем одинаковые слагаемые с противоположными знаками) получим:

$$\frac{Q_1'}{T_1'} + \frac{Q_3'}{T_3'} + \frac{Q_6'}{T_6'} + \frac{Q_6''}{T_6''} + \frac{Q_5''}{T_5''} + \frac{Q_4''}{T_4''} = 0$$

Таким образом, в общем случае, опять-таки:

$$\sum_{\text{По периметру}} \frac{Q_i}{T_i} = 0,$$

где теплоты и температуры относятся ко всем изотермам, касающемся внешнего, большого цикла.

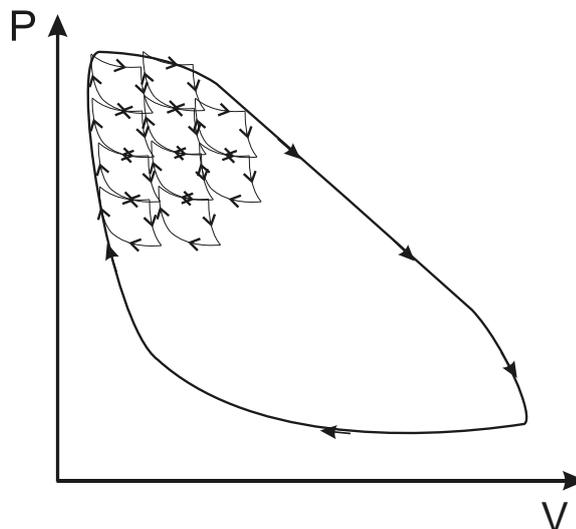


Рисунок 5.4

Произвольный обратимый цикл – предельный переход

Перейдём к произвольному равновесному, обратимому процессу. Тогда разобьём наш произвольный процесс на бесконечное число бесконечно маленьких циклов Карно. В предельном случае (см. Рисунок 5.4) этим «маленькие» циклы «точно заполняют» большой цикл. Поскольку бесконечно малая величина есть (по определению) элементарная величина, перейдём от теплоты Q к элементарной теплоте $d'Q$:

$$\frac{Q_i}{T_i} \rightarrow \frac{d'Q}{T} .$$

В этом случае наша сумма «совершенно честно» превратиться в интеграл (интеграл по Риману, в первом приближении, бесконечно большая сумма бесконечно малых приращений – см. курс математического анализа):

$$\sum_i \rightarrow \oint .$$

Причём, поскольку процесс циклический и при суммировании мы производим обход по замкнутому контуру, интеграл будет также по замкнутому контуру.

В итоге имеем *равенство Клаузиуса*:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 . \quad (5.6)$$

Величина $\frac{d'Q}{T}$ называется *приведённой теплотой*.

В общем случае можно показать, что для произвольного (необратимого, не равновесного) процесса имеет место неравенство

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 . \quad (5.7)$$

причём знак равенства имеет место, только в случае обратимого равновесного процесса.

Интеграл от приведённой теплоты по любому произвольному циклическому процессу всегда меньше или равен нулю. Причём знак равенства имеет место, только в случае обратимого процесса.

5.5. Энтропия по Клаузиусу

Из равенства Клаузиуса можно сделать следующий вывод:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \frac{d'Q}{T} \text{ – полный дифференциал !}$$

$$\oint \sum_{i=1}^N P_i dx_i = 0, \forall l_1 \Leftrightarrow \exists U(x_1, \dots, x_i) : \sum_{i=1}^N P_i dx_i = dU$$

– признак полного дифференциала.

Но полный дифференциал можно вычислить только у функции состояния. Отсюда следует следующий вывод: существует энтропия S , такая что

$$dS = \frac{d'Q}{T} \Rightarrow S \text{ – параметр состояния.}$$

Полный дифференциал некой функции:

$$T = \frac{PV}{R\nu} \Rightarrow dT = d\left(\frac{PV}{R\nu}\right) = \frac{1}{R\nu}(PdV + VdP).$$

Выводы:

Из равенства Клаузиуса следует, что подынтегральное выражение является полным дифференциалом, т.к. оно утверждает, что произвольный контурный интеграл от этого выражения на пространстве состояния равен нулю. А это значит, что существует такая величина (*функция или параметр состояния*), полный дифференциал которой равен подынтегральному выражению, т.е. приведенной теплоте (см. *Df. ниже*).

И так, ряд определений:

Df1. Приведенная теплота – отношение элементарной теплоты к термодинамической температуре:

$$\frac{d'Q}{T} . \tag{5.8}$$

Df2. Энтропия – функция состояния, полный дифференциал которой равен приведенной теплоте. (по Клаузиусу)

$$dS = \frac{d'Q}{T} , \tag{5.9}$$

где S – энтропия:

$$\exists S, \quad S = S(P, V, T), \text{ что } dS = \frac{d'Q}{T} \tag{5.10}$$

Физический смысл энтропии по Клаузиусу (устар.):

Энтропия – есть мера деградации теплоты. Чем выше энтропия, тем меньшую работу может совершить одно и то же количество теплоты.

5.6. Третье начало термодинамики и вычисление энтропии

Замечание: определение энтропии по Клаузиусу не позволяет рассчитать абсолютное значение энтропии, но позволяет рассчитать ее изменение:

$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} dS = \int_{T_2}^{T_1} \frac{d'Q}{T} . \tag{5.11}$$

Теорема Нернста (Третье начало термодинамики)

Энтропия термодинамической системы стремится к нулю при стремлении к нулю термодинамической температуры:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (5.12)$$

Она позволяет (теоретически) рассчитать абсолютное значение энтропии, исходя из её определения по Клаузиусу.

$$S = \int_0^{T_1} dS = \int_0^{T_1} \frac{d'Q}{T} . \quad (5.13)$$

Зная, например, теплоёмкость изобарного процесса, как функцию времени, абсолютное значение энтропии вычисляется следующим образом:

$$C_p = \left. \frac{d'Q}{dT} \right|_{P = const} \Rightarrow d'Q = C_p dT \Rightarrow$$
$$S = \int_0^{T_1} \frac{C_p(T)}{T} dT . \quad (5.14)$$

На самом деле теорема Нернста теоремой не является, а является *началом термодинамики*, тое есть *физическим законом*. В таком виде её предложил *Макс Планк* в 1911 году. Сформулирована же она была *Вальтером Нернстом* в 1906 году, как утверждение, что при стремлении к абсолютному нулю термодинамической температуры $T=0$, энтропия системы S стремится к некоторой универсальной постоянной S_0 , не зависящей от каких бы то ни было параметров. Математически это можно записать, как

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0 .$$

Это утверждение было сформулировано *Нернстом*, как *теорема*, следуя из экспериментальных наблюдений. Однако доказательства, приведённые им оказались несостоятельными (это показал *Альберт Эйнштейн*). Таким образом на сегодняшний день это утверждение следует из наблюдение над природой и не имеет теоретического доказательства.

С другой стороны, сам Нернст называл эту теорему теоремой о недостижимости абсолютного нуля – из неё следует, что абсолютный ноль термодинамической температуры практически недостижим. К нему можно лишь бесконечно долго асимптотически приближаться.

Формулировка же *Макса Планка* (приведённая нами в начале) является по существу, результатом выбора произвольной начальной точки отсчёта, то есть принятии её за ноль. Поскольку в остальном эта величина всё равно является константой.

5.7. Закон возрастания энтропии

Рассмотрим адиабатную систему, где I – произвольный, а II – равновесный процесс (т.е. из точки 1 в точку 2 переведем произвольным – не обратимым, но, возможно и обратимым образом, а возвращаем назад из 2 в 1 с помощью обратимого процесса):

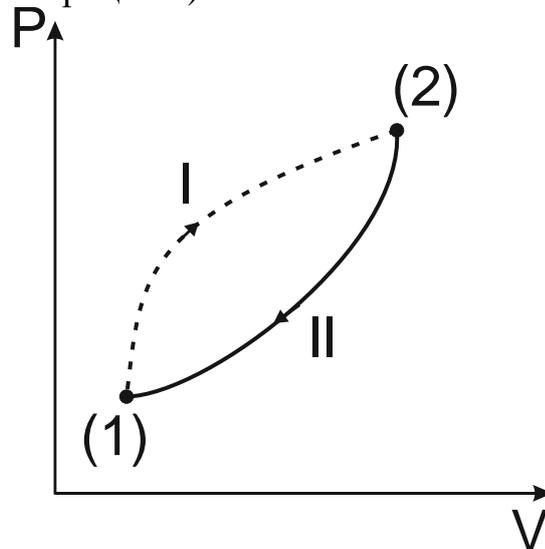


Рисунок 5.5

Цикл из *необратимого* и *обратимого* процессов

— I – произвольный (возможно обратимый, а возможно и необратимый) процесс, значит (*возможно*) необратим и весь круговой процесс, целиком:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

— II – обратимый процесс, значит интеграл от приведённой теплоты будет равен изменению энтропии в ходе этого процесса:

$$\int_{II} \frac{dQ}{T} = S_1 - S_2.$$

Запишем неравенство Клаузиуса и представим, как сумму интегралов по обратимой и необратимой части циклического процесса:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_I \frac{dQ}{T} + \underbrace{\int_{II} \frac{dQ}{T}}_{S_1 - S_2} = \int_I \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 \leq 0.$$

При этом мы учли, что второе слагаемое есть разность энтропий из определения по Клаузиусу. Также мы учли, что в целом весь цикл может быть как обратимым, так и необратимым. В случае если оба этапа обратимы, исходный интеграл (а следовательно и получившиеся сумма) будет равен нулю. В случае, если один из этапов необратим, исходный интеграл будет меньше нуля. Окончательно получим:

$$\int_I \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 \leq 0.$$

Перенесём разность энтропий в правую часть с обратным знаком:

$$\int_I \frac{dQ}{T} \leq -(S_1 - S_2)$$

и уберём знак « \rightarrow », поменяв порядок слагаемых:

$$\int_I \frac{dQ}{T} \leq S_2 - S_1 .$$

Теперь вспомним, что рассматриваемая нами система – *адиабатная*. Если система адиабатная (изолированная, теплота не поступает из окружающей среды) – элементарная теплота будет равна нулю. Нулю будет равен и интеграл от приведённой теплоты:

$$\Rightarrow d'Q = 0 \Rightarrow \int_I \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow S_2 - S_1 \geq 0 .$$

Таким образом, мы получили следующее утверждение:

Разность конечной и начальной энтропий произвольного процесса в случае адиабатной системы будет больше или равна нулю, или конечная энтропия будет больше или равна начальной:

$$S_2 \geq S_1 . \quad (5.15)$$

Причём равенство будет выполняться только в том случае, если наш произвольный процесс всё-таки тоже будет равновесным, обратимым.

Закон повышения энтропии: энтропия термодинамической системы самопроизвольно может только возрасть. Причём постоянной она остаётся только в случае, если все процессы в этой системе равновесны, обратимы.

Проявление II начала термодинамики в выражении, через энтропию заключается в том, что самопроизвольно (*без совершения работы*) энтропия может только увеличиваться. Все процессы в природе самопроизвольно протекают в сторону увеличения энтропии.

5.8. Энтропия по Больцману

По Больцману *Энтропия* – есть функция состояния термодинамической системы пропорциональная натуральному логарифму термодинамической вероятности.

$$S = k \ln \Omega, \quad (5.16)$$

где k – постоянная Больцмана

Ω – термодинамическая вероятность, то есть, число *микросостояний*, которое может быть реализовано в данном *макросостоянии*.

По определению *вероятность* – это отношение числа положительных (*удовлетворяющих нас*) исходов к общему числу исходов:

$$P_i = \frac{N_i}{N_\Sigma}$$

Разделим сосуд на две равные части. Вероятность того, что определённая молекула будет находиться в одной из них, равна:

$$P_{\frac{1}{2}V} = \frac{1}{2} = \frac{\frac{1}{2}V_0}{V_0}.$$

Аналогично, вероятность того, что молекула будет находиться в объёме V , равном $\frac{1}{N}$ от общего объёма сосуда V_0 составит (*нахождение молекулы равновероятно в каждой из равных частей сосуда*):

$$P_{\frac{1}{N}V_0} = \frac{1}{N} = \frac{V}{V_0}.$$

Тогда вероятность того, что молекула окажется в объёме V_1 составит

$$P_1 = \frac{V_1}{V_0},$$

а в объёме V_2

$$P_2 = \frac{V_2}{V_0},$$

Отношение этих вероятностей в этом случае будет равно

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\left(\frac{V_1}{V_0}\right)}{\left(\frac{V_2}{V_0}\right)} = \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{\cancel{V_0}}{\cancel{V_0}} = \frac{V_1}{V_2}.$$

Теперь рассмотрим вероятность того, что в одном и том же объёме окажутся сразу две молекулы. Это независимые события, а для двух независимых событий справедливо утверждение (*см. теорию вероятностей*), что вероятность их совместного наступления равна произведению вероятностей каждого из них:

$$P(1,2) = P(1) \cdot P(2).$$

Заметим. Вероятность того, что на кубике выпадет «1» – $P_1 = 1/6$ (у кубика 6 граней и выпадение каждой из них равновероятно). Вероятность выпадения на кубике «2» – $P_2 = 1/6$. Какова вероятность того, что на одном кубике выпадет «1», а на втором «2» (независимые события)? На каждый возможный исход событий с первым кубиком приходится 6 возможных вариантов исхода со вторым. Общее число исходов $N = N_1 \cdot N_2 = 6 \cdot 6 = 36$. Тогда вероятность искомого события

$$P = \frac{1}{N} = \frac{1}{N_1 \cdot N_2} = \frac{1}{N_1} \cdot \frac{1}{N_2} = P_1 \cdot P_2 = 1/6 \cdot 1/6 = 1/36.$$

Аналогично для N независимых событий:

$$P(1, \dots, N) = P(1) \cdot \dots \cdot P(N) = \prod_{i=1}^N P(i).$$

В случае если вероятности каждого события в отдельности равны, получим:

$$P(1) = \dots = P(N) = P \Rightarrow P = P^N.$$

Тогда вероятность того, что сразу N молекул попадут в объём V_1 , будет:

$$P_1(1, \dots, N) = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^N.$$

А для отношения вероятностей:

$$\frac{P_1(1, \dots, N)}{P_2(1, \dots, N)} = \frac{(V_1)^N}{(V_2)^N} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N. \quad (5.17)$$

С другой стороны, чем больше микросостояний реализует данное макросостояние, тем оно вероятно. Более того, можно утверждать, что вероятность наступления данного состояния будет пропорциональна числу микросостояний его реализующих: $P_i \sim \Omega_i$. Но, тогда отношение вероятностей наступления двух состояний будет пропорционально отношению термодинамических вероятностей этих состояний:

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\Omega_i}{\Omega_j}.$$

Более точно. Возьмём за положительные исходы микросостояния, реализующие данное макросостояние (наступление каждого из этих состояний равновероятно):

$$P_i = \frac{N_i}{N_\Sigma},$$

$$N_i \equiv \Omega_i.$$

Здесь N_Σ – общее число микросостояний.

Тогда для отношения двух вероятностей имеем:

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\binom{N_i}{N_\Sigma}}{\binom{N_j}{N_\Sigma}} = \frac{N_i \cdot \cancel{N_\Sigma}}{\cancel{N_\Sigma} \cdot N_j} = \frac{N_i}{N_j} = \frac{\Omega_i}{\Omega_j}. \quad (5.18)$$

Вернёмся к термодинамике. Из определения (*по Клаузиусу*) рассчитаем приращение энтропии в изотермическом процессе. Оно равно:

$$\Delta S|_{T=const} = \int_0^Q \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_0^Q dQ = \frac{Q}{T}.$$

В случае изотермического процесса всё подведенное тепло идёт на совершение работы, и тогда, по первому началу термодинамики [см. (3.7), (3.8)]:

$$(T = const, \quad dU = 0)$$

$$Q = A; \quad A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Тогда для изменения энтропии в изотермическом процессе:

$$\Delta S|_{T=const} = \frac{Q}{T} = \frac{\nu R \cancel{T}}{\cancel{T}} \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Вспоминая, что количество вещества равно отношению общего числа молекул к числу Авогадро $\left(\nu = \frac{N}{N_A}\right)$ и соотношение между постоянной Больцмана и универсальной газовой постоянной, получаем:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ k = \frac{R}{N_A} \Rightarrow R = k \cdot N_A \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S = \nu k N_A \ln \frac{V_2}{V_1} = \underbrace{\nu \cdot N_A}_N k \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

Отправляя коэффициент N (*число молекул*) под логарифм в качестве показателя степени, приходим к окончательному выражению:

$$= k \left(N \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N.$$

Теперь, вспоминая соотношения (5.17), получаем выражение приращения энтропии через объём:

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \\ \frac{P_2}{P_1} &= \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta S = k \ln \frac{P_2}{P_1} .$$

И, подставляя уравнение (5.18), получаем выражение через изменение величины термодинамической вероятности:

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= k \ln \frac{P_2}{P_1} \\ \frac{P_2}{P_1} &= \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} .$$

Попробуем определить абсолютное значение для энтропии. В данное выражение она может входить как в чистом виде, так и будучи умноженной на некоторый постоянный коэффициент. Учтём это и преобразуем выражение к разности абсолютных значений энтропий:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right) = k \ln \left(\frac{C \cdot \Omega_2}{C \cdot \Omega_1} \right) = \underbrace{k \ln (C \cdot \Omega_2)}_{S_2} - \underbrace{k \ln (C \cdot \Omega_1)}_{S_1} \Rightarrow \\ &\Rightarrow S = k \ln (C \cdot \Omega) . \end{aligned}$$

Значение коэффициента C определим исходя из теоремы Нернста (III начало термодинамики):

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S &= 0 \Rightarrow S(0) = k \ln (C \cdot \Omega) \Big|_{T=0} = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \ln (C \cdot \Omega) \Big|_{T=0} = 0, \quad C \cdot \Omega = 1 \\ T = 0 &\Rightarrow \Omega = 1 \end{aligned} \left\} \Rightarrow C \cdot 1 = 1 \Rightarrow C = 1 .$$

Итак, окончательно имеем выражение энтропии через термодинамическую вероятность (*определение энтропии по Больцману*):

$$S = k \ln (\Omega) .$$

Замечание 1. Термодинамическая вероятность в отличие от математической вероятности может принимать значение ≥ 1 .

Замечание 2. термодинамические вероятности, как и математические не суммируются, а умножаются друг на друга.

Функция состояния должна обладать свойством аддитивности. Отсюда наличие логарифма.

Физический смысл энтропии по Больцману:

Энтропия – мера неупорядоченности системы, мера хаоса в системе. Чем выше энтропия, тем более беспорядочна система.

Проявление II начала термодинамики в выражении, через *энтропию по Больцману* заключается в том, что самопроизвольно все процессы в природе протекают в направлении увеличения беспорядка в системе.

Замечание: определение по Клаузиусу является исторически первым и обладает большей считаемостью. Однако определение по Больцману вводит понятие параметра состояние через само состояние термодинамической системы, а не через процесс как у Клаузиуса.

5.9. Энтропия и цикл Карно

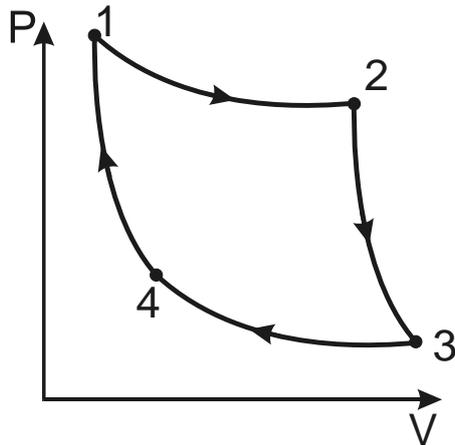


Рисунок 5.6

Цикл Карно в координатах P-V

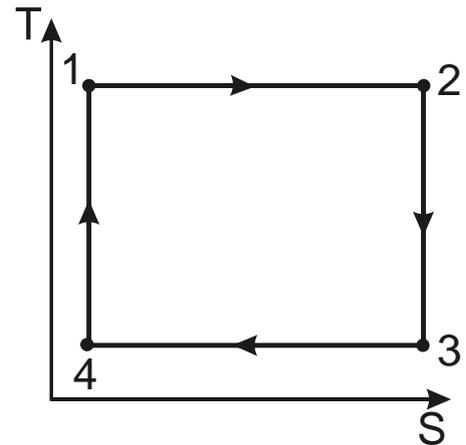


Рисунок 5.7

Цикл Карно в координатах T-S

Рассмотрим цикл Карно в координатах **T-S**:

Глядя на эту диаграмму, как может показаться, можно предложить более простой вывод теоремы Карно. Из (5.9) следует:

$$dS = \frac{d'Q}{T} \Rightarrow \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{\xi_1}^{\xi_1} \frac{dQ}{T} ,$$

$$S_2 - S_1 = \int_{\xi_1}^{\xi_1} \frac{dQ}{T} .$$

Причём для процесса (1–2) имеем:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 dQ = \frac{Q_{(1-2)}}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\Rightarrow Q_1 = T_1 (S_2 - S_1) .$$

Для процесса (3–4) получим:

$$(3-4): S_1 - S_2 = \int_3^4 \frac{dQ}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int_3^4 dQ = \frac{Q_{(3-4)}}{T_1} = \frac{-Q_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow Q_2 = T_2 (S_2 - S_1).$$

Разделив первое из полученных равенств на второе, получим утверждение, доказательство которого мы приводили в ходе доказательства теоремы Карно:

$$\left. \begin{array}{l} Q_1 = T_1 (S_2 - S_1) \\ Q_2 = T_2 (S_2 - S_1) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2 (S_2 - S_1)}{T_1 (S_2 - S_1)} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Этот вывод можно было бы считать более простым доказательством теоремы Карно, если бы не *один факт*. Для этого доказательства надо быть уверенным, что энтропия S – есть *функция состояния*. То есть *иметь уже доказанным равенство Клаузиуса*. Но для доказательства этого утверждения как раз и используется лемма, доказанная в ходе вывода формулы КПД цикла Карно...

5.10. Основные выводы по разделу «II начало термодинамики»

1. *II начало термодинамики* является *физическим законом* и следует из наблюдений над природой (*оно не выводится математически из других законов*). Это первый закон, который никоим образом не сводится к тем или иным механическим представлениям. В различных формулировках оно звучит следующим образом:

Не возможно существование вечного двигателя второго рода, т.е. невозможно вечно совершать работу за счёт бесконечного охлаждения теплового резервуара и извлечения, таким образом, энергии. Этот процесс не противоречит закону сохранения энергии, поскольку энергия черпается за счёт ещё большего охлаждения некоего и без того холодного тела. Однако существование такого вечного двигателя также невозможно.

В другой формулировке утверждается, что невозможен самопроизвольный переход тепла от более холодного тела к более горячему. Горячее тело не может самопроизвольно нагреваться, охлаждая холодное тело.

2. Карно через рассмотрение цикла Карно доказал, что не только невозможно существование вечного двигателя второго рода. Но, вообще, существует предельно возможный КПД любой тепловой машины, который определяется температурой нагревателя T_1 и температурой холодильника T_2 :
– для идеальной тепловой машины (состоящей только из обратимых процессов)

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

Причём столь высокий КПД будет иметь только идеальная тепловая машина, состоящая из равновесных, обратимых процессов. Любая реальная тепловая машина будет иметь КПД меньше, чем КПД цикла Карно:

– для реальной тепловой машины

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Таким образом, мы получаем конкретную численную оценку для первой формулировки II начала. Если же вернуться к исходной формулировке 1-ого варианта II начала термодинамики, можно сказать, что существование вечного двигателя 2-ого рода не только невозможно. Для того чтобы машина работала за счёт тепла, взятого из некоторого теплового резервуара, там необходимо иметь другой резервуар с ещё меньшей температурой, куда будут отдаваться излишки тепла.

3. Дополнительным результатом теоремы Карно является утверждение, что отношение теплоты, получаемой и отдаваемой на адиабатических участках цикла, будет равно отношению термодинамических температур этих участков:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Клаузиус переформулировал это равенство, как утверждение, что сумма отношения теплоты к температуре при обходе цикла Карно по контуру (с учётом отрицательного знака отдаваемой теплоты) будет равно нулю:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Используя этот факт Клаузиус доказал, что интеграл по замкнутому контуру из обратимых процессов от величины

$$\frac{d'Q}{T},$$

которая получила название *приведённой теплоты*, равен нулю:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Эта формула получила название равенства Клаузиуса.

Используя тот факт, что КПД реального цикла всегда меньше КПД цикла Карно, Клаузиус показал, то для цикла, состоящего из необратимых процессов, этот интеграл всегда будет меньше нуля:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

А в общем случае для любого произвольного (обратимого или необратимого цикла) два данных утверждения складываются в *неравенство Клаузиуса*:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

4. С точки зрения математического анализа *равенство Клаузиуса* является *признаком полного дифференциала*. То есть приведённая теплота является полным дифференциалом некой функции S :

$$dS = \frac{d'Q}{T}.$$

Но полный дифференциал можно вычислить только у функций состояния. Можно показать, что эта функция состояния S является не просто функцией состояния, а *параметром состояния* наравне с P , V , T . Этот параметр состояния получил название *энтропия*. Если рассмотреть *цикл Карно*, его *КПД* и *энтропию*, можно показать, что по физическому смыслу она будет определять *степень деградации теплоты* – чем больше энтропия, тем меньше работы может совершить одно и то же количество теплоты.

5. Если рассмотреть совместно *энтропию* и *неравенство Клаузиуса* (пусть ряд участков циклического процесса равновесны и интеграл от приведённой теплоты даёт изменение энтропии, но в целом цикл может быть и неравновесный и в интеграл в неравенстве Клаузиуса меньше нуля), можно показать что в адиабатной системе (то есть системе, изолированной от окружающей среды) энтропия не будет убывать. Если в этой системе происходят только равновесные, обратимые процессы, из равенства Клаузиуса будет следовать, что энтропия такой системы остаётся постоянной. Но *в случае наличия в системе необратимых, неравновесных процессов, энтропия такой системы будет только расти*. Для уменьшения энтропии нам придётся совершить какую-либо работу над этой системой. В этом состоит суть *закона возрастания энтропии*.

6. Определение *энтропии* по *Карно* позволяет вычислить *изменение* этого *параметра состояния* в ходе того или иного процесса (интеграл от приведённой теплоты даст изменение энтропии). Больцман, используя теорему Нернста (третье начало термодинамике, утверждение, что при стремлении температуры системы к абсолютному нулю, энтропия такой системы тоже стремиться к нулю), доказал, что энтропия есть *натуральный логарифм от термодинамической вероятности*, умноженный на постоянную Больцмана:

$$S = k \ln \Omega,$$

где Ω – *термодинамическая вероятность*, то есть число микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние.

Определённая по Больцману энтропия приобрела новый физический смысл: *энтропия* есть *мера неупорядоченности, хаотичности* термодинамической системы. Чем выше энтропия, тем более беспорядочной, хаотичной является система.

7. Используя новый физический смысл *энтропии* можно дать новую трактовку *закону возрастания энтропии* – *беспорядок любой термодинамической системы самопроизвольно может только расти*.

8. В свете вышеизложенного вторая формулировка II начала термодинамика (теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому) приобретает новый смысл – все

термодинамические процессы самопроизвольно будут протекать в сторону возрастания энтропии, то есть в сторону возрастания в системе хаоса и беспорядка в системе.

6. Статистическая физика

6.1. Функции распределения

Рассмотрим количество элементов макросистемы, обладающих свойством X в диапазоне от X до $X + \Delta X$.

$$N_x \quad x \in [x; x + \Delta x]$$

$$N_v \quad v \in [v; v + \Delta v] \quad V - \text{ скорость}$$

$$N_\varepsilon \quad \varepsilon \in [\varepsilon; \varepsilon + \Delta \varepsilon] \quad \mathcal{E} - \text{ энергия}$$

$$N_x = N_x(x, \Delta x)$$

N_x - функция X и Δx (зависит от размера системы)

Перейдем к относительному числу элементов, чтобы избавиться от размера системы.

N_x/N - относительное число элементов / вероятность обнаружить элемент с соответствующими свойствами.

N_v - относительное число молекул со скоростями в диапазоне $[v; v + \Delta v]$ либо вероятность обнаружить такие молекулы.

Вероятность обнаружить молекулу, скорость которой лежит в диапазоне $[v; v + \Delta v]$, зависит от v и Δv (x и Δx) и не зависит от размера системы.

Чтобы избавиться от зависимости от величины диапазона $\Delta x(\Delta v)$ поделим данную величину на величину диапазона:

$$\frac{N_x}{N\Delta x}, \quad \frac{N_v}{N\Delta v}$$

и вместо вероятности получим ее плотность, т.е. насколько вероятнее обнаружить элемент системы со свойством X вблизи того или иного значения. Иначе, насколько вероятнее обнаружить молекулу со скоростью V вблизи того или иного значения.

Для обеспечения математической строгости устремим $\Delta x \rightarrow 0$

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{N_x}{N\Delta x} = \frac{1}{N} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{N_x}{\Delta x} = \frac{1}{N} \frac{dN_x}{dx} = \frac{dN_x}{Ndx} = f(x).$$

$f(x)$ функция распределения по параметру X , математическое название – **плотность вероятности**:

$$f(x) = \frac{dN_x}{Ndx}, \quad (6.1)$$

$$f(V) = \frac{dN_v}{Ndv} - \text{плотность распределения по скоростям,} \quad (6.2)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{dN_\varepsilon}{Nd\varepsilon} - \text{плотность распределения по энергии.} \quad (6.3)$$

Математически функция распределения вводится как плотность вероятности. Пусть имеем вероятность того, что случайная величина X (к примеру, скорость случайной молекулы, которую мы измеряем в эксперименте) меньше некоторого заданного значения x (она называется распределением вероятности):

$$P(x) = P_{X < x}.$$

Здесь X – измеряемая, а x – заданная величина.

Тогда плотностью вероятности называется производная данной вероятности по её аргументу:

$$f(x) = \frac{dP(x)}{dx}.$$

В частности, для плотности вероятности нахождения определённой скорости молекулы (функция распределения по скоростям) получаем:

$$f(v) = \frac{dP(v_{\text{изм}} < v)}{dx}.$$

Правда, таким способом сложно описать исходное распределение Максвелла по скоростям (вектора скоростей).

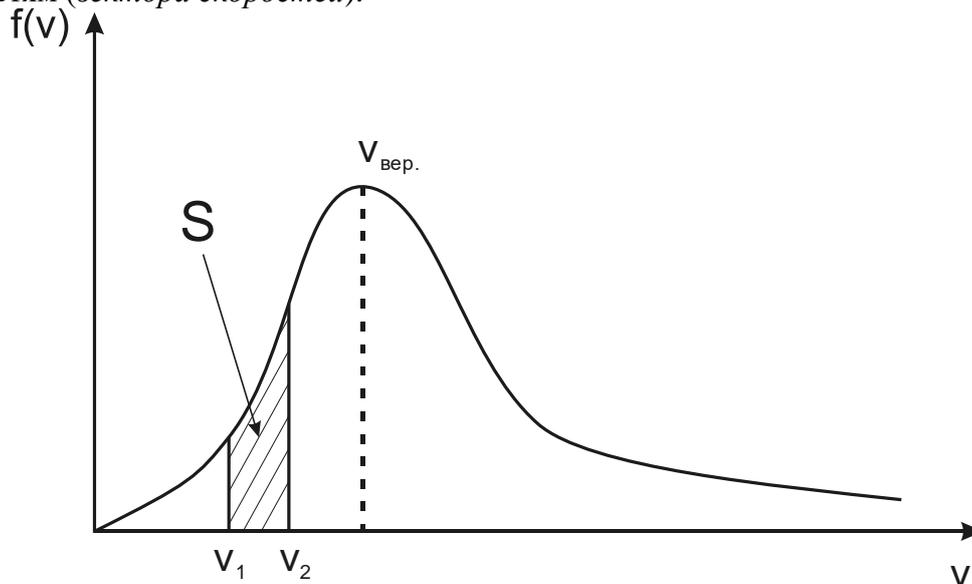


Рисунок 6.1

Пример плотности распределение (плотность распределения по абсолютным значениям скоростей молекул Максвелла)

Свойства функций распределения

Интеграл от функции распределения есть вероятность или относительное число молекул со свойством, лежащем в выбранном диапазоне:

$$dp_v = f(V)dv \quad (6.4)$$

– элементарная вероятность найти молекулу в диапазоне $[V; V + dV]$.

Вообще, пусть

$$dp_x = f(x)dx \quad (6.5)$$

– элементарная вероятность найти элемент со своим свойством X в диапазоне $[x; x + \Delta x]$.

Тогда площадь S на Рисунок 6.1:

$$S = \int_{v_1}^{v_2} f(x)dx \quad (6.6)$$

– вероятность найти молекулу со скоростью V в диапазоне $[v_1; v_2]$, либо относительное число молекул со скоростями в диапазоне $[v_1; v_2]$.

Наиболее вероятная скорость молекулы есть экстремум функции распределения:

$$\text{Max}(f(x)) = f_{\text{max}} = f(x)_{\text{вероятная}}. \quad (6.7)$$

Скорость, отвечающая **максимуму** функции распределения по скоростям, есть наиболее вероятная скорость. В общем случае аргумент, отвечающий **максимуму** функции распределения, есть наиболее вероятное значение аргумента.

Условие нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1, \quad (6.8)$$

$$\int_0^{+\infty} f(v)dv = 1. \quad (6.9)$$

Интеграл от функции распределения (*от плотности вероятности*) по всей области определения **ВСЕГДА РАВЕН 1**. Иначе говоря, вероятность полного события (*всей возможной совокупности событий*) есть единица – ну, хоть какая-то скорость у молекулы должна быть! ☺.

Среднее значение величины и функции величины:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x)dx = \langle x \rangle, \quad (6.10)$$

где $\langle x \rangle$ среднее значение величины x (скажем, координаты).

$$\int_0^{+\infty} v \cdot f(v)dv = \langle v \rangle, \quad (6.11)$$

где $\langle v \rangle$ средняя скорость.

$$\int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv = \langle v^2 \rangle, \quad (6.12)$$

где $\langle v^2 \rangle$ среднеквадратичная скорость.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) f(x) dx = \langle \varphi(x) \rangle, \quad (6.13)$$

где $\langle \varphi(x) \rangle$ среднее значение функции $\varphi(x)$.

Данное свойство можно пояснить следующим образом. Пусть вероятность dp попадания величины в некоторый диапазон dx есть:

$$f(x) dx = dp.$$

Мы знаем, что среднее арифметическое есть наиболее вероятное значение величины, каждое значение которой выпадает с равной вероятностью:

$$\langle a \rangle = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_N}{N} = \frac{1}{N} a_1 + \frac{1}{N} a_2 + \dots + \frac{1}{N} a_N = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} a_i$$

Если некоторые значения могут встречаться чаще чем другие, получаем:

$$\langle a \rangle = \frac{N_1 a_1 + N_2 a_2 + \dots + N_N a_N}{N} = \frac{N_1}{N} a_1 + \frac{N_2}{N} a_2 + \dots + \frac{N_N}{N} a_N = \sum p_i a_i,$$

где $p_i = N_i / N$ – вероятность выпадения i -ого значения.

Тогда для нашего случая, переходя к вероятности элементарного события dp_i получим формулу для расчёта среднего значения величины a_i :

$$\langle a \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} a_i dp_i.$$

Или, переходя к непрерывному изменению аргумента, и, заменяя сумму на интеграл:

$$\langle a \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} a_i dp_i = \int a(x) dp = \int a(x) \underbrace{f(x) dx}_{dp}$$

6.2. Распределение Максвелла по скоростям

1. Рассмотрим плотность вероятности того, что проекция одной из координат (скажем, x) скорости молекулы имеет некоторое значение v_x :

$$\varphi(v_x).$$

Тогда выражение, вида $\varphi(v_x) \cdot dv_x$ будет иметь смысл вероятности попадания скорости молекулы в диапазон $[v_x; v_x + dv_x]$. Либо, что то же самое, это выражение дает относительное число молекул со скоростями, попадающими в данный диапазон – $\frac{dN_{[v_x; v_x + dv_x]}}{N}$.

Аналогично можно рассмотреть и плотности вероятности (распределения по скоростям) для двух других проекций (v_y и v_z). Причём очевидно, что за счёт изотропности пространства (однородности свойств по всем направлениям), эти распределения будут описываться одной и той же функцией:

$$\varphi(v_x), \quad \varphi(v_y), \quad \varphi(v_z).$$

Соответственно, вероятность попадания скорости в диапазоны значений $[v_x; v_x + dv_x]$, $[v_y; v_y + dv_y]$, $[v_z; v_z + dv_z]$ будет описываться зависимостями:

$$\varphi(v_x) \cdot dv_x, \quad \varphi(v_y) \cdot dv_y, \quad \varphi(v_z) \cdot dv_z.$$

С другой стороны, если рассмотреть плотность вероятности обнаружения у молекулы некоторого значения вектора скорости \vec{v} (с учётом всех трёх координат) $f(\vec{v})$, то вероятность попадания скорости молекулы в некий элементарный объём пространства скоростей будет задаваться формулой

$$f(\vec{v}) \cdot d\omega,$$

где

$$d\omega = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

–элемент объёма пространства скоростей.

Или:

$$f(\vec{v}) \cdot dv_x dv_y dv_z.$$

Если считать, что наличие у молекулы каких-либо значений проекций скорости по каждой оси независимые события (что, в принципе, очевидно, но требует, на самом деле, отдельного, причём непростого, доказательства), можно утверждать, что попадание значения скорости в некий элементарный объём пространства скоростей есть произведение вероятностей наличия у неё определённых значений проекций скорости по каждой из координат. (В случае, если события являются независимыми, вероятность их совместного наступления есть произведение вероятностей каждого из событий)

$$\varphi(v_x) \cancel{dv_x} \cdot \varphi(v_y) \cancel{dv_y} \cdot \varphi(v_z) \cancel{dv_z} = f(\vec{v}) \cdot \cancel{dv_x} \cancel{dv_y} \cancel{dv_z}.$$

Сокращая величины в правой и левой части, получаем:

$$\varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z) = f(\vec{v}).$$

Далее стоит обратить внимание на тот факт, что вероятность наличия у молекулы одной и той же скорости, направленной вдоль одной оси в ту и в другую сторону (вперёд и назад) одинаково. Иначе говоря, функция распределения не должна измениться при замене x на $-x$, а v_x на $-v_x$. То есть, функция должна быть чётной и зависеть только от модуля скорости, а не от самой величины:

$$\varphi(v_x) = \varphi_1(|v_x|),$$

либо от квадрата

$$\varphi(v_x) = \varphi_1(v_x^2),$$

что, по существу, одно и то же:

$$\varphi(v_x) = \varphi_1(|v_x|) = \varphi_1(\sqrt{v_x^2}) = \varphi_2(v_x^2).$$

(По существу мы не знаем вида самой функции и нам без разницы, что искать – φ , φ_1 или φ_2).

Таким образом, искать будем:

$$\varphi(v_x^2), \quad \varphi(v_y^2), \quad \varphi(v_z^2).$$

Аналогичное утверждение можно сделать и относительно функции $f(\vec{v})$:

$$f(\vec{v}) = f_1(\vec{v} \cdot \vec{v}) = f_1(\vec{v}^2) = f_1(v^2).$$

Теперь так же заметим, что ситуация не изменится, если аргумент неизвестной функции умножить или разделить на константу:

$$\varphi(v_x^2) = \varphi_1\left(\frac{mv_x^2}{2}\right) = \varphi_1(E_x),$$

где $E_x = \frac{mv_x^2}{2}$ – часть кинетической энергии, определяемой соответствующей проекцией скорости.

$$f(v^2) = f_1\left(\frac{mv^2}{2}\right) = f_1(E).$$

Поэтому, не сужая круг поиска, можем искать нашу зависимость, как функцию не скорости, а кинетической энергии молекул.

Кинетическая энергия, как известно, может быть представлена, как сумма кинетических энергий, определяемых проекциями скорости на отдельные оси координат:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} = \frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} = E_x + E_y + E_z.$$

Но тогда наше соотношение

$$\varphi(E_x) \cdot \varphi(E_y) \cdot \varphi(E_z) = f(E)$$

примет следующий вид:

$$\varphi(E_x) \cdot \varphi(E_y) \cdot \varphi(E_z) = f(E_x + E_y + E_z)$$

Мы получили **функциональное уравнение**.

2. Уже из его общего вида можно сделать вывод, что функцией, удовлетворяющей данному условию, будет *показательная функция*:

$$\varphi_x(E_x) = A_1 z^{\alpha E_x}, \quad \varphi_y(E_y) = A_2 z^{\alpha E_y}, \quad \varphi_z(E_z) = A_3 z^{\alpha E_z},$$

$$f(E) = Az^{\alpha E}.$$

Покажем это:

$$\begin{aligned} \varphi_x(E_x) \cdot \varphi_y(E_y) \cdot \varphi_z(E_z) &= A_1 z^{\alpha E_x} \cdot A_2 z^{\alpha E_y} \cdot A_3 z^{\alpha E_z} = \\ &= \underbrace{A_1 A_2 A_3}_A z^{\alpha E_x} \cdot z^{\alpha E_y} \cdot z^{\alpha E_z} = Az^{\alpha E_x + \alpha E_y + \alpha E_z} = \\ &= Az^{\alpha \left(\underbrace{E_x + E_y + E_z}_E \right)} = Az^{\alpha E}. \end{aligned}$$

Таковыми свойствами обладает только *показательная функция*.

Обратим внимание: в нашем случае, когда значение двух коэффициентов A и α нам не известно, значение *основания степени* Z мы можем выбрать произвольно (*самостоятельно*). В этом случае за основание степенной функции лучше взять число e (основание натурального логарифма) – показательная функция с основанием e , то есть *экспонента* обладает рядом удобных математических свойств, в частности, при дифференцировании.

И так, в качестве основания показательной функции можно выбрать число e .

Из определения натурального логарифма имеем:

$$Df \ln : b = \ln a \Rightarrow a = e^b.$$

В этом случае произвольная показательная функция следующего образом может быть выражена через экспоненту:

$$a = z^{\beta x} \Rightarrow a = \left(\underbrace{e^{\ln z}}_z \right)^{\beta x} = (e^{\ln z})^{\beta x} = e^{\ln z \cdot \beta x} = e^{\alpha x}, \quad \alpha = \beta \ln z.$$

В этом случае наши исковые координатные функции могут быть представлены следующим образом:

$$\varphi_x(E_x) = A_1 e^{\alpha E_x}, \quad \varphi_y(E_y) = A_2 e^{\alpha E_y}, \quad \varphi_z(E_z) = A_3 e^{\alpha E_z},$$

$$f(E) = A e^{\alpha E}.$$

Придём к этому выводу более точным путём. Зафиксируем значение скорости и проекции скорости на одну из осей координат (*рассмотрим задачу, когда $v=const$ и $v_x=const$*). Тогда:

$$E = const, \quad E_z = const, \quad E_x = var \Rightarrow E_x + E_y = const.$$

С точки зрения рассматриваемого уравнения:

$$\underbrace{\varphi(E_x)}_{const} \cdot \underbrace{\varphi(E_y)}_{const} \cdot \underbrace{\varphi(E_z)}_{const} = f(E),$$

или

$$\varphi(E_x) \cdot \varphi(E_y) = const$$

при условии

$$E_x + E_y = const.$$

Прологарифмируем уравнение:

$$\varphi(E_x) \cdot \varphi(E_y) = const \Big| \ln(...)$$

$$\ln(\varphi(E_x) \cdot \varphi(E_y)) = \ln(const) = const'$$

$$\ln(\varphi(E_x) \cdot \varphi(E_y)) = \ln(\varphi(E_x)) + \ln(\varphi(E_y)) = const.$$

А затем продифференцируем его:

$$\ln(\varphi(E_x)) + \ln(\varphi(E_y)) = const \Big| d(...).$$

Учитывая, что $(f(g(x)))' = f'(g(x)) \cdot g'(x)$ и $(\ln x)' = \frac{1}{x}$, получаем:

$$\frac{\varphi'(E_x)}{\varphi(E_x)} dE_x + \frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)} dE_y = 0.$$

Из второго условия получаем (дифференцируем условие $E_x + E_y = const$):

$$\begin{aligned} E_x + E_y &= const \Big| d(\dots), \\ dE_x + dE_y &= 0, \\ dE_x &= -dE_y. \end{aligned}$$

Тогда, подставляя в уравнение,

$$\begin{aligned} \frac{\varphi'(E_x)}{\varphi(E_x)} dE_x + \frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)} (-dE_x) &= 0, \\ \frac{\varphi'(E_x)}{\varphi(E_x)} \cancel{dE_x} - \frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)} \cancel{dE_x} &= 0, \end{aligned}$$

вместо исходного функционального уравнения, получаем дифференциальное уравнение следующего виде:

$$\frac{\varphi'(E_x)}{\varphi(E_x)} = \frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)}.$$

А точнее:

$$\frac{\varphi'(E_x)}{\varphi(E_x)} = \frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)} = \frac{\varphi'(E_z)}{\varphi(E_z)} = -\alpha, \quad \alpha = const,$$

так как, вместо оси z можно было вполне выбрать оси x или y .

Тот факт, что все три соотношения могут равняться друг другу только при условии равенства всех их константе, вытекает из следующих соображений. При выводе мы фиксировали изменение скорости по одной из проекций и абсолютной величине, но никак не ограничивали самих значений проекций скоростей и кинетических энергий. Таким образом, соотношение должно выполняться для всех возможных значений аргументов и, следовательно, не может зависеть ни от одного их аргументов.

Подробнее:

$$\begin{aligned} \forall E_{x1}, E_{x2} : \\ E_{x1} + E_y = const \Rightarrow \frac{\varphi'(E_{x1})}{\varphi(E_{x1})} = \frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)}, \end{aligned}$$

$$E_{x_2} + E_y = const \Rightarrow \frac{\varphi'(E_{x_2})}{\varphi(E_{x_2})} = \frac{\varphi'(E_y)}{\varphi(E_y)},$$

$$\Rightarrow \frac{\varphi'(E_{x_1})}{\varphi(E_{x_1})} = \frac{\varphi'(E_{x_2})}{\varphi(E_{x_2})} = const(x).$$

Аналогично для y и z .

Отрицательный знак перед константой взят из удобства дальнейших вычислений. Далее будет показано, что величина α здесь может иметь только положительное значение. Итак, мы получили:

$$\frac{\varphi'(E_x)}{\varphi(E_x)} = -\alpha.$$

Решим это уравнение. Сначала представим левую часть, как производную от логарифма:

$$\left(\ln(\varphi(E_x))\right)' = -\alpha.$$

Затем проинтегрируем правую и левую части:

$$\left(\ln(\varphi(E_x))\right)' = -\alpha \Big| \int \dots dE_x$$

$$\int \left(\ln(\varphi(E_x))\right)' dE_x = \int -\alpha dE_x.$$

Неопределённый интеграл от производной некоторой функции равен самой этой функции (плюс неопределённая константа).

$$\ln(\varphi(E_x)) + A_{01} = -\alpha E_x, \quad A_{01} = const.$$

Преобразуем выражение, отправив константу под знак логарифма:

$$\ln(\varphi(E_x)) + \ln\left(\underbrace{e^{A_{01}}}_{A_{11}}\right) = -\alpha E_x,$$

$$\ln(A_{11} \cdot \varphi(E_x)) = -\alpha E_x.$$

Возведём экспоненту в степень (равных) правой и левой частей уравнения:

$$\ln(A_{11} \varphi(E_x)) = -\alpha E_x \Big| e^{\dots},$$

$$e^{\ln(A_{11} \varphi(E_x))} = e^{-\alpha E_x}.$$

И, учитывая, что экспонента в степени натурального логарифма равна выражению под логарифмом (по определению логарифма), получим:

$$A_{11} \varphi(E_x) = e^{-\alpha E_x},$$

$$\varphi(E_x) = A_1 e^{-\alpha E_x}, \quad A_1 = \frac{1}{A_{11}}.$$

3. Из общих свойств полученного выражения сразу можно отметить, что величина коэффициента в показателе степени α должна быть всегда положительной ($\alpha > 0$), чтобы функция спадала на концах. Иначе нам никогда не удастся добиться условия нормировки – равенства единице интеграла по всей области определения.

В итоге выражения для распределений по скоростям координат будет иметь вид:

$$\varphi(E_x) = A_1 e^{-\alpha E_x}, \quad \varphi(E_y) = A_2 e^{-\alpha E_y}, \quad \varphi(E_z) = A_3 e^{-\alpha E_z}.$$

Причём (исходя из симметричности распределений по всем трём осям – изотропности):

$$A_1 = A_2 = A_3.$$

Общий вид распределения по скоростям:

$$\begin{aligned} f(E) &= \varphi(E_x) \cdot \varphi(E_y) \cdot \varphi(E_z) = A_1 e^{-\alpha E_x} \cdot A_2 e^{-\alpha E_y} \cdot A_3 e^{-\alpha E_z} = A_1^3 e^{-\alpha E_x} e^{-\alpha E_y} e^{-\alpha E_z} \\ &= A_1^3 e^{-\alpha E_x - \alpha E_y - \alpha E_z} = A_1^3 e^{-\alpha(E_x + E_y + E_z)} = A_1^3 e^{-\alpha E}. \end{aligned}$$

Либо в подстановке значения для кинетической энергии:

$$A_1 e^{-\alpha E_x} = A_1 e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}} \text{ и } A_1^3 e^{-\alpha E} = A e^{-\frac{\alpha m v^2}{2}}$$

4. Коэффициент A_1 найдём из условия нормировки [см. формулу (6.9)], применённого к координатному распределению:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} A_1 e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}} dv_x = 1.$$

Вычислим этот интеграл:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} A_1 e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}} dv_x &= A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v\right)^2} dv_x = A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v\right)^2} d\left(\sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v_x\right) = \\ &= A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi, \quad \xi = \sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v_x. \end{aligned}$$

Здесь нами была использована следующая подстановка:

$$dv_x = \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} d\left(\sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v_x\right).$$

В итоге условие нормировки приняло следующий вид:

$$A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 1.$$

Надо отметить, что

$$\int e^{-\xi^2} d\xi \text{ – интеграл Пуассона, и он не берётся!}$$

Однако в математике доказывается следующий факт – определённый интеграл подобного виде (с пределами интегрирования $\pm\infty$) можно рассчитать:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}.$$

Тогда

$$A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi}_{\sqrt{\pi}} = 1.$$

И, в результате:

$$A_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \cdot \sqrt{\pi} = 1 \Rightarrow A_1 = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi}}.$$

5. Для определения последней недостающей константы α воспользуемся формулой для расчёта среднего значения кинетической энергии [из формулы (6.13)], приходящейся на одну координату (на одну степень свободы). Как известно, она равна $\frac{1}{2}kT$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E_x \varphi(v_x) dv_x = \langle E_x \rangle \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} A_1 \frac{mv_x^2}{2} e^{-\frac{\alpha mv_x^2}{2}} dv_x = \frac{1}{2}kT \quad \left[\langle E_x \rangle = \frac{1}{2}kT \right].$$

Преобразуем интеграл:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} A_1 \frac{mv_x^2}{2} e^{-\frac{\alpha mv_x^2}{2}} dv_x &= A_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mv_x^2}{2} e^{-\frac{\alpha mv_x^2}{2}} dv_x = \\ &= \frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v_x \right)^2 e^{-\left(\sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v_x \right)^2} d\left(\sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v_x \right) = \\ &= \frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi, \quad \xi = \sqrt{\frac{\alpha m}{2}}. \end{aligned}$$

Здесь была использована следующая подстановка:

$$\frac{mv_x^2}{2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\alpha m}{2} v_x^2 = \frac{1}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{\alpha m}{2}} \right)^2 v_x^2 = \frac{1}{\alpha} \left(\sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v_x \right)^2$$

Интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi$ будем брать по частям:

$$\int_{uv} duv = \int u dv + \int v du \Rightarrow \int_a^b u dv = uv \Big|_a^b - \int_a^b v du.$$

Применительно к нашему случаю:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi =$$

$$= \left[\begin{array}{lll} u = -\xi & du = -d\xi & u dv = (-\xi)(-\xi e^{-\xi^2} d\xi) = \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi \\ v = \frac{1}{2} e^{-\xi^2} & dv = \frac{1}{2} e^{-\xi^2} \cdot (-2\xi) \cdot d\xi = -\xi e^{-\xi^2} d\xi & v du = \frac{1}{2} e^{-\xi^2} \cdot (-d\xi) = -\frac{1}{2} e^{-\xi^2} d\xi \end{array} \right] =$$

$$= \underbrace{\left(\frac{1}{2} \xi e^{-\xi^2} \right)}_0 \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{1}{2} e^{-\xi^2} \right) d\xi = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

Первое слагаемое при интегрировании по частям можно вычислить по правилу Лопиталья:

$$\lim_{x \rightarrow a} \left(\frac{f(x)}{g(x)} \right) = \left\{ \frac{\infty}{\infty} \right\} = \lim_{x \rightarrow a} \left(\frac{f'(x)}{g'(x)} \right)$$

А именно:

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \left(\frac{1}{2} \xi e^{-\xi^2} \right) = \left\{ \frac{\infty}{\infty} \right\} = \frac{1}{2} \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \left(\frac{\xi}{e^{\xi^2}} \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \left(\frac{(\xi)'}{(e^{\xi^2})'} \right) = \frac{1}{2} \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \left(\frac{1}{2\xi e^{\xi^2}} \right) = \frac{1}{2\infty e^{\infty^2}} = \frac{1}{\infty} = 0.$$

Подставляя результат интегрирования в исходную формулу, получаем:

$$\frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi = \frac{A_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \cdot \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{2\alpha} \cdot A_1 \underbrace{\sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi}_1 = \frac{1}{2\alpha}.$$

Причём равенство единице обведённого фигурной скобкой выражения следует из правила нормировки (см. интеграл выше).

Приравнявая правую и левую части исходного выражения, получаем:

$$\left. \begin{array}{l} \int_{-\infty}^{+\infty} E_x \varphi(v_x) dv_x = \frac{1}{2\alpha} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} E_x \varphi(v_x) dv_x = \frac{1}{2} kT \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{2} kT, \quad \alpha = \frac{1}{kT},$$

$$A_1 = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}},$$

$$A = A_1^3 = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Или, подставляя найденные коэффициенты в формулу для распределения по скоростям:

$$f(E) = A_1^3 e^{-\alpha E} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

В итоге формула для искомого распределения принимает вид в выражении через кинетическую энергию:

$$f(E_{кин}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{кин}}{kT}},$$

в выражении через скорость:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Окончательно имеем **распределение Максвелла по скоростям:**

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (6.14)$$

Отдельно отметим, что следующее выражение иногда называют

$$e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad \text{– Больцмановский фактор.} \quad (6.15)$$

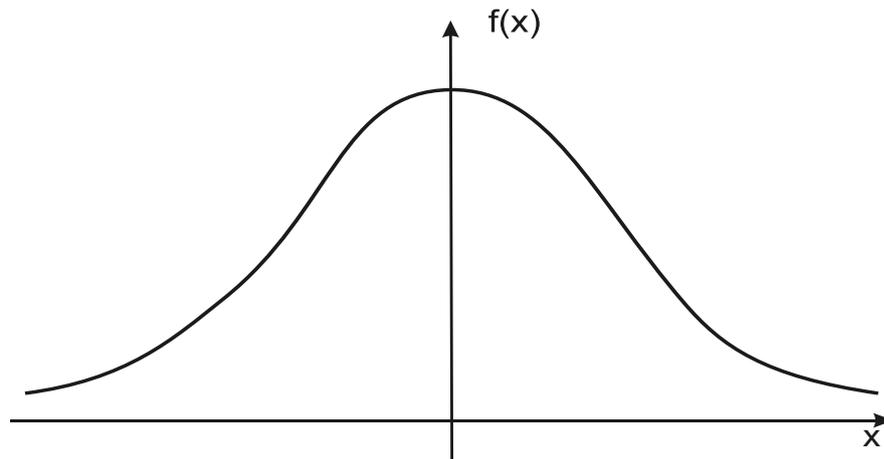


Рисунок 6.2
Плотность распределение Максвелла по скоростям

Однако это распределение – распределение по вектору скорости, т.е. по абсолютным значениям и направлениям. Нас же в большей степени будет

интересовать распределение по абсолютному значению скоростей. Чтобы его получить, проинтегрируем эту функцию по сфере в пространстве скоростей.

Точнее, сделаем следующее – будем искать функцию распределения по абсолютному значению скорости $f(v)$. Тогда вероятность обнаружения молекулы со скоростью, лежащей по абсолютной величине в диапазоне $[v; v + dv]$ будет равна:

$$f(v)dv$$

Теперь рассмотрим скорости всех возможных направлений, по абсолютной величине принадлежащие искомому диапазону $[v; v + dv]$.

Вероятность обнаружить их будет равна произведению $f(v)$ на объём $d\omega$ в пространстве скоростей, лежащий между сферами с радиусами v и $v + dv$ ():

$$f(v)d\omega = f(v) \cdot \underbrace{S_{v\text{-сферы}}}_{d\omega} dv = f(v) \cdot 4\pi v^2 dv$$

Здесь мы учли, что площадь сферы радиуса v равна $4\pi v^2$.

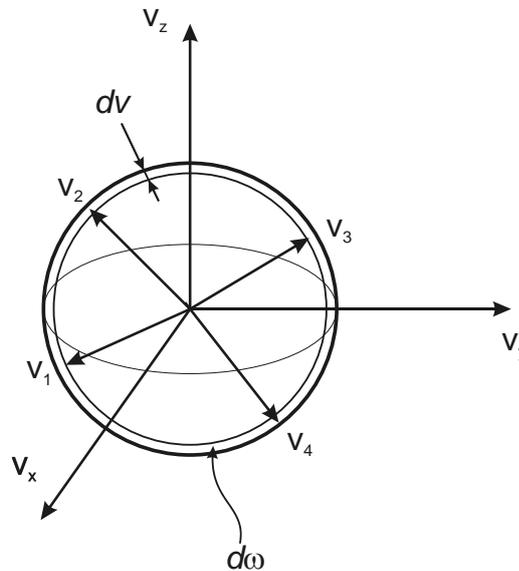


Рисунок 6.3

Сфера равных по модулю скоростей в пространстве скоростей

Приравнивая одно и другое выражение, получим:

$$f(v)dV = f(v) \cdot 4\pi v^2 dV.$$

Проводя сокращения, получим выражение для распределения молекул по абсолютным значениям скоростей:

$$f(v) = f(v) \cdot 4\pi v^2.$$

Вариант. Можем просто проинтегрировать $f(\mathbf{v})$ по сфере радиуса V в пространстве скоростей. Дело в том, что в данном случае мы говорим о суммарном событии – скорость должна быть определённой по величине, но может быть направлена в любую сторону. В этом случае, в отличие от сочетания независимых событий надо складывать, а не перемножать.

Сравни. Вероятность того, что на кубике выпадет «1» – $P_1 = 1/6$. Вероятность выпадения на кубике «2» – $P_2 = 1/6$. Тогда вероятность того, что на одном кубике выпадет «1», а на втором «2» (независимые события) – $P_1 \cdot P_2 = 1/6 \cdot 1/6 = 1/36$. Тогда как вероятность того, что на одном кубике выпадет «1» или «2» – $P = \frac{N_1 + N_2}{N} = \frac{N_1}{N} + \frac{N_2}{N} = P_1 + P_2 = 1/6 + 1/6 = 1/3$

Соответственно, сумма всех вероятностей (и, следовательно, плотностей вероятностей), будет равна интегралу по сфере радиуса V в пространстве скоростей. Далее получаем:

$$\tilde{f}(\mathbf{v}) = \int_{S_1} f(\vec{v}) dS = f(\vec{v}) \int_{S_1} dS = f(\mathbf{v}) \cdot \underbrace{4\pi v^2}_{S \text{ сферы радиуса } V}$$

Окончательно получаем:

$$f(\mathbf{v}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (6.16)$$

– *распределение Максвелла по абсолютному значению скоростей.* График распределения представлен на Рисунок 6.4.

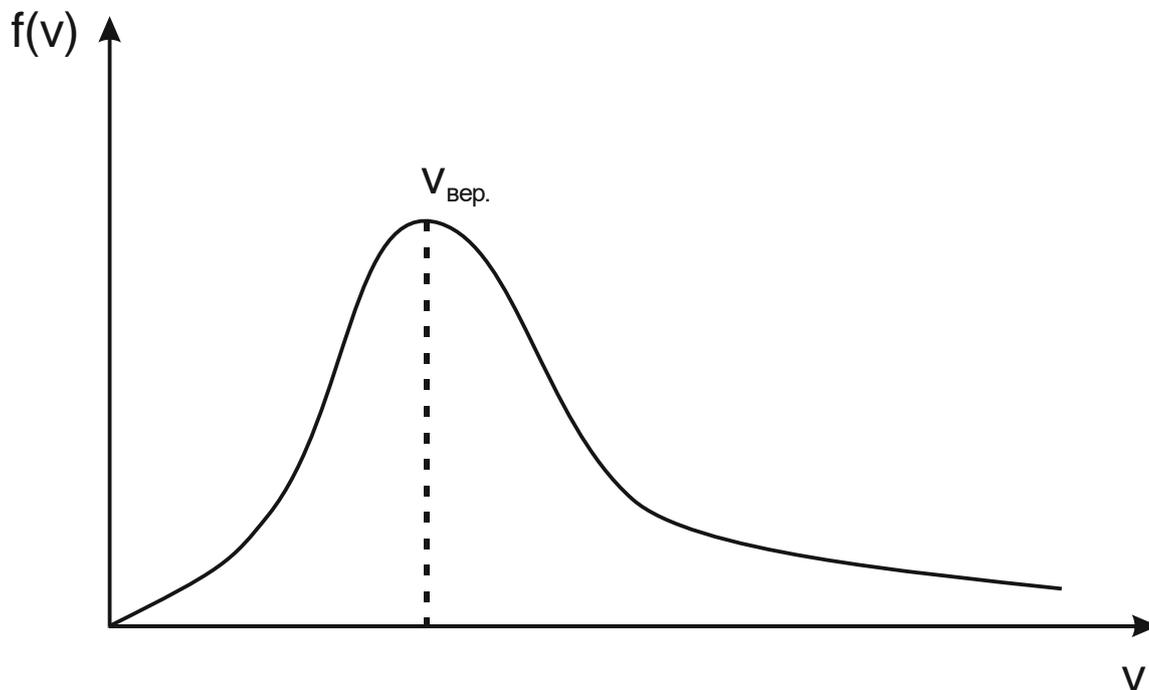


Рисунок 6.4

Распределение Максвелла по абсолютным значениям скоростей

Замечание. Отдельно обратим внимание на тот факт, что максимум исходного распределения по скоростям (по вектору скоростей) имеет максимум в нуле. То есть, наиболее вероятная скорость для этого

распределения «стоим на месте». ☺. Это связано с тем, что вектор нулевой длины «не имеет направления». И скорости всех возможных направлений увеличивают эту вероятность. А с ростом абсолютного значения скорости (*и ростом площади сферы в пространстве скоростей*) скорости близких направлений становятся, если можно так выразиться, более различимы. И по этому, на каждую из них приходится всё меньше и меньше вероятности.

Ситуация исправляется, когда мы переходим к распределению по абсолютным значениям скоростей и не учитываем вероятность скоростей того или иного направления отдельно. Это распределение имеет явно выраженный максимум, который и есть ***наиболее вероятное значение скорости*** (*по абсолютной величине*).

6.3. Распределение Больцмана. Барометрическая формула

Теперь рассмотрим уравнение для распределения молекул газа в потенциальном поле (в данном случае, в поле силы тяжести).

Рассмотрим столб газа.

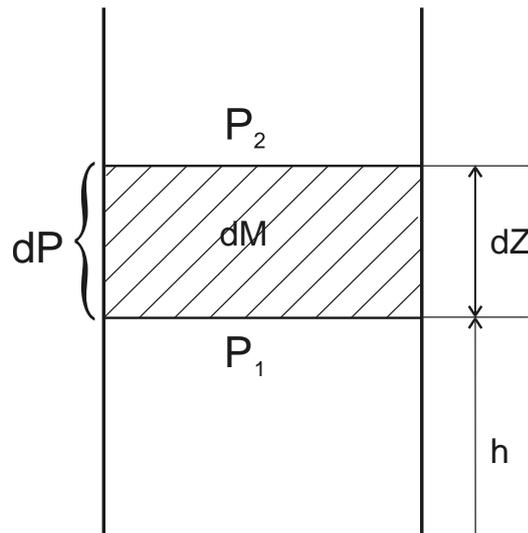


Рисунок 6.5
Давление в столбе газа

Разница давлений на двух высотах, отличающихся на элементарную величину dz равна:

$$P_2 - P_1 = \left(\frac{dP}{dz} \right) \cdot dz .$$

Надо отметить, что с ростом высоты давление падает и

$$P_2 - P_1 < 0 .$$

Таким образом, элементарное приращение давления с высотой:

$$dP < 0 .$$

Найдём его, исходя из определения – давление есть сила делённая на площадь, а в качестве силы в данном случае выступает сила тяжести (сила тяжести действующая на столб газа):

$$P = \frac{F_{тяж}}{S} = \frac{Mg}{S}$$

Продифференцируем данное выражение (выразим массу через плотность и объём, а объём, как произведение площади поперечного сечения столба газа на приращение высоты):

$$-dP = \frac{dM \cdot g}{S} = \frac{\rho dV g}{S} = \frac{\rho \overbrace{S dz}^{dV} g}{\cancel{S}} = \rho g dz .$$

Знак минус указывает, что давление падает с увеличением высоты (с ростом z)

Учитывая, что плотность равна произведению массы одной молекулы на их концентрацию (масса 1 м^3 равна количеству штук в 1 м^3 умножить на массу 1 штуки)

$$\rho = m_0 n ,$$

получаем:

$$-dP = \rho g dz = m_0 n g dz$$

Здесь

n – концентрация,

m_0 – масса молекулы.

В итоге (разделив правую и левую часть на dz) получим:

$$-\frac{dP}{dz} = m_0 n g$$

С другой стороны, рассмотрим уравнение состояния (уравнение Менделеева-Клайперона в соответствующей формулировке):

$$P = nkT$$

Будим считать, что в пределах изменения высоты dz температура T не меняется. Продифференцируем данное выражение:

$$\frac{dP}{dz} = \frac{d(nkT)}{dz} = kT \frac{dn}{dz} ,$$

$$kT = const .$$

Сопоставляя оба выражения для производной давления по высоте, получим (приравняем правые части):

$$\left. \begin{array}{l} -\frac{dP}{dz} = m_0 n g \\ \frac{dP}{dz} = kT \frac{dn}{dz} \end{array} \right\} \Rightarrow m_0 n g = -kT \frac{dn}{dz} .$$

Разделим переменные и проинтегрируем выражение:

$$m_0 g dz = -kT \frac{dn}{n} .$$

Высота изменяется от 0 до h , концентрация – от значения у поверхности (n_0) до значения на высоте (n):

$$\int_0^h m_0 g dz = - \int_{n_0}^n kT \frac{dn}{n} ,$$

$$m_0 g h = -kT (\ln n - \ln n_0) .$$

В левой части получили выражение для потенциальной энергии ($E_{nom} = mgh$). Подставим его, а разность логарифмов в правой части заменим на логарифм частного соответствующих величин:

$$E_{nom} = -kT \ln \frac{n}{n_0}.$$

Перенесём всё, кроме логарифма концентраций, в левую часть:

$$-\frac{E_{nom}}{kT} = \ln \frac{n}{n_0}.$$

Возведём экспоненту в степень правой и левой частей уравнения :

$$e^{-\frac{E_{nom}}{kT}} = e^{\ln \frac{n}{n_0}}$$

По определению натурального логарифма справа стоит отношение концентраций:

$$e^{-\frac{E_{nom}}{kT}} = \frac{n}{n_0}.$$

И последнее. Перенесём исходную концентрацию в правую часть.

Получим искомое выражение – **распределение Больцмана по потенциальным энергиям**:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_{nom}}{kT}}, \quad (6.17)$$

где

E_{nom} – потенциальная энергия,

n – концентрация,

n_0 – исходная концентрация ($E_{пот}=0$).

Используя данное выражение, можем также получить барометрическую формулу – выражение зависимости давления газа от высоты. Вернёмся к уравнению состояния и выразим концентрацию молекул через давление и температуру:

$$P = nkT \Rightarrow n = \frac{P}{kT}.$$

Подставляя это выражение вместо начальной и конечной концентраций в формулу распределения Больцмана [см. (6.17)], получим:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_{nom}}{kT}} \Rightarrow \frac{P}{\cancel{kT}} = \frac{P_0}{\cancel{kT}} e^{-\frac{E_{nom}}{kT}} .$$

Преобразуем также выражение для потенциальной энергии, заменив массу молекулы отношением молярной массы к числу Авогадро $\left(m_0 = \frac{\mu}{N_A}\right)$:

$$\left. \begin{aligned} E_{nom} = m_0 gh = \frac{\mu}{N_A} gh \\ P = P_0 e^{-\frac{E_{nom}}{kT}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{N_A kT}}$$

И, учитывая, что

$$N_A k = R .$$

Приходим к *барометрической формуле*:

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}} \quad (6.18)$$

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{\mu gh}{RT}} \text{ – барометрическая формула}$$

6.4. Распределение Максвелла-Больцмана

Распределение по скоростям и энергиям называется распределением Максвелла-Больцмана:

$$dN = A \cdot e^{-\frac{\frac{mV^2}{2} + E_{nom}}{kT}} \cdot dVdr \quad (6.19)$$

Здесь

A – коэффициент, вычисляется из условия нормировки, либо рассчитывающийся следующим образом:

$$A = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \quad (6.20)$$

Можно также сказать, что в общем случае (распределения по всем возможным энергиям), зависимость будет иметь следующий вид:

$$f(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

A – коэффициент, вычисляется из условия нормировки.

В частности, речь идёт о распределении Гиббса или каноническое распределение:

$$\omega_n = A \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

где

ω_n – вероятность некоторого состояния,

E_n – характерное значение энергии,

A – независимый от E_n нормирующий коэффициент.

6.5. Средние значения

Применяя выше приведенные формулы (см. свойства функций распределения, (6.7), (6.11), (6.12)...) к распределению Максвелла по скоростям, можно найти следующие значения:

$$v_{\text{вероятное}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \quad (6.21)$$

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (6.22)$$

$$v_{\text{ср.арифм.}} = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \quad (6.23)$$

7. Физическая кинетика

7.1. Явления переноса

Df. Явления переноса – класс неравновесных процессов, связанных с переходом системы из неравновесного состояния в равновесное.

Суть можно объяснить на пальца. Пусть есть величина, сохраняющаяся в данной системе в данном случае. Обычно это потенциал (*потенциал, термодинамический потенциал...*), но это вовсе не обязательно. Система стремится перейти в состояние равновесия, если её достаточно долго вообще не тревожить. Это *нулевое начало термодинамики*. При этом *это самое*, что описывает наша сохраняющаяся величина, во-первых, никуда не может деться. Во-вторых, должна перераспределиться так, чтобы система стала равновесной и, в каком-то смысле, одинаковой во всех своих частях. И *это что-то* начитает «переноситься» из того места, где его много в то место, где его мало. Но, замете, при этом выравнивается не наша сохраняющаяся величина, а некий параметр состояния – параметр, характеризующий данное состояние, но в несколько более широком смысле, чем мы определяли это ранее.

Мы уже сталкивались с одним явлением, которое имеет такую природу. Это *электрический ток*. Мы говорили, что *по определению* если через некоторую поверхность происходит перенос заряда (*физической величины «заряд», измеряемой в Кулонах, перенос в смысле «явления переноса»*), то говорят, что через эту поверхность протекает *электрический ток*. Так вот, сохраняющаяся величина (*и переносимая, соответственно*), в данном случае *заряд*, а выравнивается *электрический потенциал*.

Мы рассмотрим три явления переноса:

- **Диффузия** – осуществляется перенос *вещества (массы)*, выравнивается *концентрация*;
- **Теплопроводность** – осуществляется перенос *внутренней энергии*, выравнивается *температура*;
- **Внутреннее трение** – осуществляется перенос *импульса*, выравниваются *скорости*.

Общий закон для любого явления переноса можно представить в следующем виде:

$$\bar{j} = -\alpha \cdot \text{grad}(K) \quad (7.1)$$

$$\bar{j} = \frac{dU}{dt \cdot dS_{\perp}} \bar{n} \quad \text{– плотность потока нашего потенциала,}$$

α – коэффициент,

K – параметр, определяющий состояние.

Так для:

- *Диффузии* – $U = m$ (*масса*), $K = C$ (*концентрация*);
- *Теплопроводности* – $U = Q$ (*теплота*), $K = T$ (*температура*);

- Внутреннего трения – $U = p_z$ (импульс, поперечная проекция),
 $K = v_z$ (скорость, поперечная проекция);
- Электрического тока – $U = q$ (заряд), $K = \varphi$ (потенциал).

Сравни:

Закон Ома в дифференциальной форме:

$$\bar{j} = \sigma \bar{E}$$

Связь напряжённости электрического поля с потенциалом:

$$\bar{E} = -\text{grad } \varphi$$

В итоге:

$$\bar{j} = -\sigma \text{grad } \varphi$$

Второе уравнение, которое можно связать с любым явлением переноса – дифференциальное уравнение второго порядка, **уравнение переноса**:

$$\frac{\partial K}{\partial t} = \text{div}(\beta \text{grad}(K)) [+F(x, y, z, t)]. \quad (7.2)$$

Коэффициент α и β могут как совпадать, так и нет, и общем случае $\beta = \beta(\alpha)$.

Или, в случае постоянной константы и одномерного варианта задачи, имеем:

$$\beta = \text{const}, \text{grad} \parallel x \Rightarrow$$

$$\frac{\partial K}{\partial t} = \beta \frac{\partial^2 K}{\partial x^2} [+F(x, y, z, t)] \quad (7.3)$$

Сравни, волновое уравнение:

$$\Delta \xi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \Rightarrow \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = g \Delta \xi + \dots$$

В волновом уравнении вторая производная по времени пропорциональна второй производной по координате. В уравнении переноса первая производная по времени пропорциональна второй производной по координате.

Надо понимать, что все вышеперечисленные законы носят эмпирический характер для каждого явления переноса в отдельности. Однако, используя точный подход, мы можем получить теоретические значения коэффициентов в каждом отдельном случае.

Физический смысл первого уравнения очевиден – поток той величины, того потенциала, который переносится в рамках данного явления пропорционален градиенту той величины, того параметра состояния, которое выравнивается в процессе перехода системы из неравновесного состояния в равновесное.

Уравнение второго порядка удаётся записать отнюдь не всегда. Его физический смысл – скорость изменения параметра состояния в данной точке с течением времени. Это уравнение характеризует нестационарный процесс. Но такие задачи возникают отнюдь не во всех явлениях переноса. На это мы обратим внимание в каждом конкретном случае (в частности, его не написать для явления внутреннего трения).

Дать объяснение явлениям переноса мы можем, применив молекулярно-кинетическую теорию. Участвуя в процессе хаотического

движения, молекулы проникают вглубь соседних слоёв. Особую роль здесь играет *длина свободного пробега молекулы l* – чем больше эта величина, тем глубже в соседний слой проникнет данная молекула. В случае диффузии этот факт уже сам по себе есть объяснение процесса переноса. Следствием такого проникновения в соседние слои молекул из другого слоя осуществляется их перемешивание и, в случае, если в одном из слоёв присутствуют молекулы какого-либо другого вещества, его концентрация постепенно выравнивается по объёму.

Далее, при соударении с другими молекулами, наша молекула, проникшая в соседний слой на глубину свободного пробега, передаст молекулам этого слоя часть своей энергии (явление *теплопроводность*) и импульса (явление *внутреннее трение*). Этот процесс объясняет два оставшихся явления переноса.

Также стоит отметить значительную роль при этом средней скорости хаотичного движения молекул (*средней скорости движения молекул $\langle v \rangle$*). Чем больше величина средней скорости, тем процесс проникновения молекул в соседний слой на глубину свободного пробега происходит быстрее – быстрее осуществляется и сам перенос.

Для модели идеального газа, используя эти представления, мы можем получить точное значение коэффициентов в уравнениях, описывающих то или иное явление переноса (коэффициентов переноса). Мы не будем давать подробный вывод, а лишь приведём выражения для коэффициентов в соответствующих параграфах.

В следующем же параграфе мы подробно разберём понятие *длины свободного пробега молекулы*.

7.2. Длина свободного пробега молекулы

При взаимодействии двух молекул они будут сближаться друг с другом на некоторое расстояние d . При этом само взаимодействие будет носить характер кулоновского взаимодействия. Причём, в первом приближении, можно считать, что это кулоновское взаимодействие двух частиц (двух материальных точек, см. определение понятия «материальная точка» в начале курса физики) – см. Рисунок 7.1 (2).

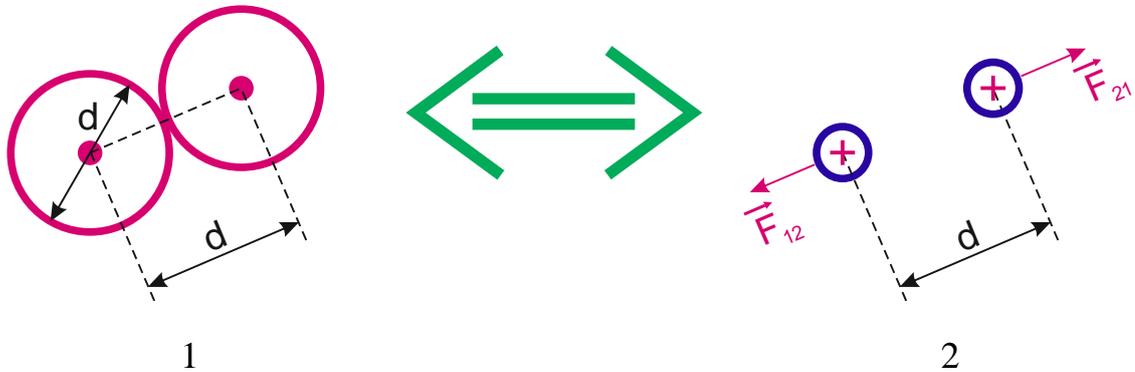


Рисунок 7.1

Эффективный диаметр молекулы

1 – Абсолютно упругий удар,

2 – Кулоновское отталкивание

Отталкивание двух молекул будет осуществляться благодаря действию между ними силы отталкивания Кулона:

$$\vec{F}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r^2} \vec{e}_r, (q_1 = q_2 = q).$$

При этом расстояние максимального сближения частиц может быть определено из закона сохранения энергии: кинетическая энергия молекулы до взаимодействия равна потенциальной энергии этой молекулы в поле второй молекулы, то есть произведению её заряда на потенциал поля, создаваемого второй молекулой (будем считать, что вторая молекула покоится, либо за скорость примем скорость сближения молекул):

$$\left. \begin{aligned} \frac{mv^2}{2} &= q\varphi \\ \varphi &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{q}{\pi\epsilon_0 r}.$$

Принимая во внимание, что величина r уже обозначена у нас, как d , получим:

$$\left. \begin{aligned} mv^2 &= \frac{q}{2\pi\epsilon_0 r} \\ r &= d \end{aligned} \right\} \Rightarrow d = \frac{q}{2\pi\epsilon_0 mv^2}.$$

Но на этот же процесс можно взглянуть и по другому – как на *абсолютно упругое соударение* двух «шариков») – см. Рисунок 7.1 (1). Именно такая концепция была принята нами, когда мы решили для удобства построения теории рассматривать модель *идеального газа*. (см. определение *идеального газа*). В этом случае рассматриваемое нами расстояние d – есть не что иное, как диаметр молекулы, следуя модели идеального газа. Величина d называется **эффективным диаметром молекулы**.

Отдельно отметим, что, поскольку расстояние сближения молекул будет убывать с ростом кинетической энергии, *эффективный диаметр* молекулы будет несколько *уменьшаться с ростом температуры*.

Следуя первой или второй модели (это не важно) мы можем показать, что наша молекула по ходу своего движения будет взаимодействовать со всеми молекулами, попавшими в ломаный цилиндр с сечением (см. Рисунок 7.2):

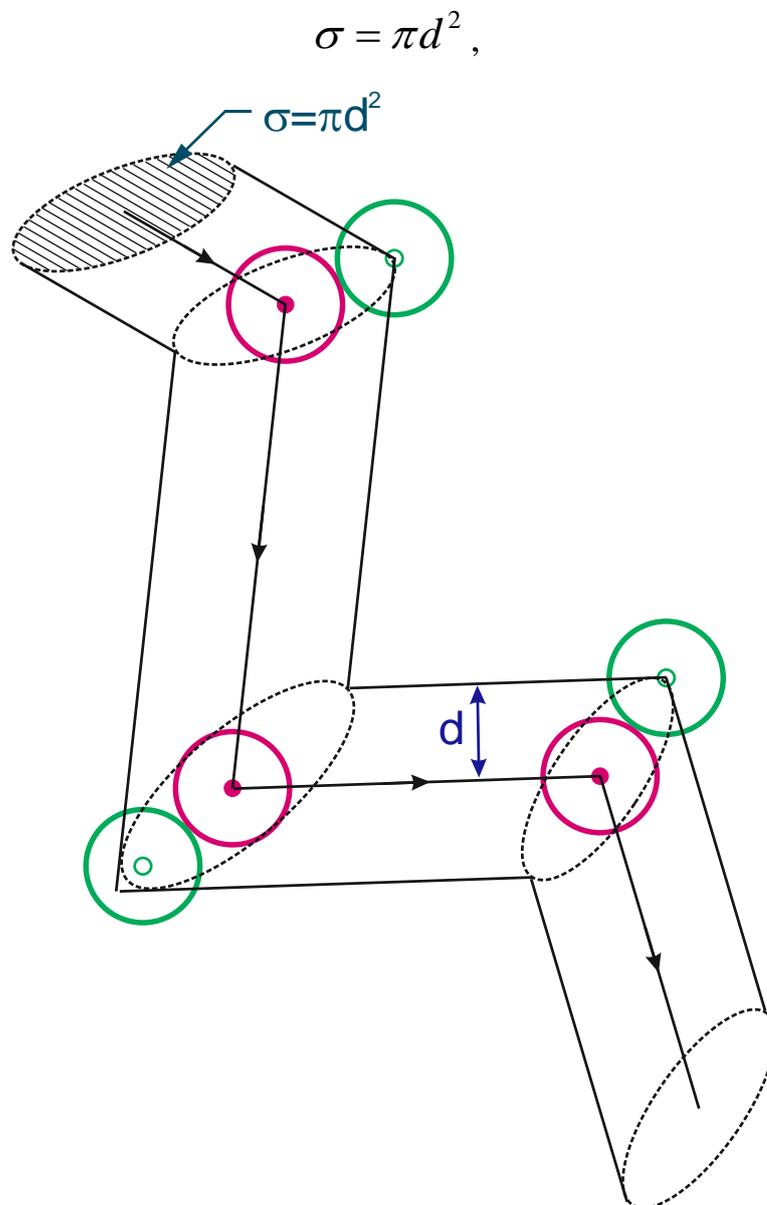


Рисунок 7.2
Эффективное сечение и длина свободного пробега

то есть с теми молекулами, которые находятся не далее, чем на расстоянии d от траектории движения нашей молекулы.

Df 1. Величина σ называется *эффективным сечением* молекулы.

Для простоты расчёта, в начале будем считать, что все остальные молекулы, кроме рассматриваемой нами, неподвижны. Конечно, после каждого соударения направление движения молекулы будет меняться. Тем не менее, пройденное нашей молекулой расстояние будет определяться средней скоростью её движения (или средней скоростью движения молекул):

$$l = \langle v \rangle \cdot t,$$

а объём ломаного цилиндра, построенного на основании с площадью, равной эффективному сечению, будет равен:

$$V = \underbrace{\pi \cdot d^2}_{\sigma} \cdot l = \pi d^2 \langle v \rangle t. \quad (7.4)$$

Очевидно, что все молекулы, находящиеся в этом объёме, будут «задеты» ей, за время её движения (за время t). При этом общее число таких молекул будет вычисляться, как произведение объёма на концентрацию молекул:

$$N = n \cdot V.$$

В этом случае число столкновений нашей молекулы за единицу времени (при условии, что все остальные молекулы неподвижны, по этому штрих) можно рассчитать по формуле (число молекул, делённое на время t):

$$\langle \mathcal{G}' \rangle = \frac{N}{t} = \frac{n \cdot V}{t} = \frac{n \cdot \pi d^2 \langle v \rangle \cancel{t}}{\cancel{t}} = \underbrace{\pi d^2}_{\sigma} \langle v \rangle n. \quad (7.5)$$

Понятно, что, если в движении участвуют не одна, а все молекулы, число таких столкновений будет больше. Максвелл показал, что в этом случае оно будет больше в $\sqrt{2}$ раз, по сравнению со случаем, когда все молекулы неподвижны, а движется только одна, рассматриваемая нами молекула. Тогда получим:

$$\langle \mathcal{G} \rangle = \sqrt{2} \langle \mathcal{G}' \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n.$$

Длину свободного пробега можно вычислить, как скорость движения молекулы, умноженную на время свободного движения, или же делённую на число соударений в единицу времени (время свободного движения – величина обратная количеству соударений в единицу времени):

$$\lambda = \langle v \rangle \langle t_{св.} \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle \mathcal{G} \rangle} \quad (7.6)$$

Подставив в это выражение полученный выше результат для среднего числа столкновений нашей молекулы, приходим к выражению для средней длины свободного пробега молекулы:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\langle \mathcal{G} \rangle} = \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{2}\pi d^2 \langle v \rangle n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}.$$

Или окончательно получаем выражение для средней длины свободного пробега для модели идеального газа:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (7.7)$$

Отметим, что эта величина будет расти с увеличением температуры и уменьшаться с ростом давления:

$$d \sim \frac{1}{T} \Rightarrow \lambda \sim T$$

$$n \sim P \Rightarrow \lambda \sim \frac{1}{P}$$

Эффективное сечение. Как мы уже отметили, величина σ называется *эффективным сечением молекулы*, точнее *газо-кинетическим эффективным сечением молекулы при рассеянии на ней других молекул*. Если при столкновении молекул происходит какой-либо процесс, то говорят об *эффективном сечении рассеяния* (при столкновении частицы меняют направление своего движения – рассеиваются), *поглощения* (при столкновении одна частица поглощается другой), *диссоциации* (при столкновении происходит диссоциация молекул), *ионизации* (при столкновении происходит ионизация) и т.д.

В ядерной физике и физики элементарных частиц тот термин имеет несколько иное значение. Здесь рассматривается *пучок* – поток движущихся частиц, которые бомбардируют неподвижную *мишень* (рассмотренную нами молекулу, обратная ситуация к нашей).

Перепишем несколько иначе выражение (7.5):

$$\langle \mathcal{G}' \rangle = \sigma \langle v \rangle n \Rightarrow \sigma = \frac{\overbrace{\langle \mathcal{G}' \rangle}^{\Delta N}}{\underbrace{\langle v \rangle n}_I}.$$

Здесь

$$\Delta N = \langle \mathcal{G}' \rangle$$

– число частиц в потоке приведших к взаимодействию с мишенью в единицу времени.

$$I = \langle v \rangle n = \underbrace{\frac{l}{t}}_v \underbrace{\frac{N}{V}}_n = \frac{\lambda}{t} \frac{N}{\lambda S} = \frac{N}{St}$$

– интенсивность пучка, то есть число частиц, пролетающих через единичную поверхность, перпендикулярно пучку в единицу времени.

Мы получили выражение для эффективного сечения процесса в ядерной физике и физике элементарных частиц:

$$\sigma = \frac{\Delta N}{I} \quad (7.8)$$

Df 2. Эффективным сечением σ называется отношение среднего числа частиц, выбивших мишень из пучка в единицу времени, приводящих к требуемому результату (рассеянию, поглощению, реакции рассматриваемого типа).

7.3. Диффузия

Процесс диффузии связан с переносом вещества. При этом переносится масса, а выравниваются концентрации. Процесс переноса осуществляется за счёт того, что хаотическое движение молекул приводит к их взаимному перемешиванию в соприкасающихся слоях. Процесс диффузии описывается **законом Фика** (первый закон Фика):

$$m_i = -D \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \cdot S_{\perp} t \quad (7.9)$$

или в дифференциальной форме (нам понадобится именно она):

$$dm_i = -D \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \cdot dS_{\perp} dt, \quad (7.10)$$

где

D – коэффициент диффузии.

Получим уравнение для потока концентраций:

Для начала, используя выражения для количества вещества через массу и молярную массу и через число молекул и число Авогадро, выразим массу, как функцию молярной массы, концентрации и объёма:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{m}{\mu} = \nu = \frac{N}{N_A} \\ N = n \cdot V \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{m}{\mu} = \frac{n \cdot V}{N_A},$$

$$m = \frac{\mu n V}{N_A}.$$

Теперь найдём выражение для элементарного приращения массы (нужное нам в уравнение для потока) и произведём пару подстановок:

$$dm = d\left(\frac{\mu n V}{N_A}\right) = \frac{\mu V}{N_A} dn = V \overbrace{\frac{\mu}{N_A}}^{m_0} dn = m_0 \overbrace{dn}^{dN} = m_0 dN \quad (*)$$

Очевидно, что элементарное приращение массы будет равно массе одной молекулы m_0 , умноженной на элементарное приращение числа молекул.

Теперь получим подобное выражение для плотности:

$$d\rho_i = d\left(\frac{m_i}{V}\right) = d\left(\frac{\mu_i n_i}{N_A} \cdot \frac{1}{V}\right) = \overbrace{\frac{\mu_i}{N_A}}^{m_{0i}} dn_i = m_{0i} dn_i \quad (*)$$

*В принципе, можно рассуждать гораздо проще и отталкиваться от того факта, что масса есть масса одной молекулы, умноженная на их количество. А для плотности надо всё это ещё и поделить на объём:

$$dm = d(m_0 N) = m_0 dN$$

$$dm = m_0 dN \quad (7.11)$$

$$d\rho_i = d\left(\frac{m_i}{V}\right) = d\left(\frac{m_0 N_i}{V}\right) = m_0 d\left(\frac{N_i}{V}\right) = m_0 d(n_i)$$

Не менее очевидно, что оно абсолютно *похоже на предыдущее*. Только вместо элементарного приращения числа молекул, здесь стоит элементарное приращение концентрации этих молекул.

Теперь, имея выражение для элементарного приращения плотности, найдём выражение для производной плотности по координате x :

$$d\rho_i = m_{0i} dn_i \Rightarrow \frac{d\rho_i}{dx} = m_{0i} \frac{dn_i}{dx}$$

И сразу перейдём к частным производным:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial x} = m_{0i} \frac{\partial n_i}{\partial x} \quad (7.12)$$

Подставим два полученных выражения (для элементарного приращения массы (7.11) и для частной производной плотности по координате (7.12)) в исходное уравнение (7.10):

$$\cancel{m_{0i}} dN_i = -D \cancel{m_{0i}} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial x} dS_{\perp} dt$$

И, немного преобразовав его, придём к искомому уравнению:

$$dN_i = -D \cdot \frac{\partial n_i}{\partial x} dS_{\perp} dt$$

$$\frac{dN_i}{dS_{\perp} dt} = -D \cdot \frac{\partial n_i}{\partial x}$$

$$j_{N_i} = -D \cdot \frac{\partial n_i}{\partial x}.$$

В итоге, уравнение будет иметь вид:

$$\bar{j}_{N_i} = -D \cdot \text{grad } n_i. \quad (7.13)$$

Можем так же переписать это уравнение не в объёмных, а в молярных концентрациях:

$$\bar{j}_{c_i} = -D \cdot \text{grad } c_i. \quad (7.14)$$

Второй закон Фика гласит:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (7.15)$$

где

n – объёмная концентрация вещества,

c – молярная концентрация вещества.

В случае постоянства по объёму коэффициента диффузии уравнение примет вид:

$$D = \text{const} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n. \quad (7.16)$$

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Для случая диффузии в идеальном газе коэффициент диффузии можно выразить через среднюю скорость и длину свободного пробега молекул:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle, \quad (7.17)$$

где

$\langle v \rangle$ – средняя скорость движения молекул,

$\langle l \rangle$ – средняя длина свободного пробега молекул.

Напомним их выражения. Средняя скорость теплового движения молекул идеального газа описывается формулой (см. выше):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}, \quad (7.18)$$

Средняя длина свободного пробега молекулы определяется формулой:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}, \quad (7.19)$$

Для случая стационарного процесса (проводя соответствующее интегрирование) имеем:

$$m = -D \cdot \frac{d\rho_n}{dx} \cdot S \cdot t.$$

Из уравнения Менделеева-Клайперона имеем:

$$P = \frac{\rho RT}{\mu} \Rightarrow \rho = \frac{\mu P}{RT}$$

Подставляя, получаем

$$dm = -D \cdot \frac{d\rho_n}{dx} \cdot dS \cdot dt = -D \cdot \frac{\mu dP_n}{RT dx} \cdot dS \cdot dt$$

$$u = \frac{dm}{dS dt} = -\frac{D\mu}{RT} \cdot \frac{dP_n}{dx}$$

И, подставляя значение коэффициента диффузии, получаем

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \Rightarrow$$

$$\frac{D\mu}{RT} = \frac{\langle v \rangle \langle l \rangle \mu}{3RT} = \sqrt{\frac{8RT \mu^2}{9 \cdot 2 \cdot \pi \mu R^2 T^2 \pi^2 d^4 n}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\mu}{\pi^3 RT d^4 n}}.$$

В итоге

$$u = -\frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi^3 \mu RT d^4 n}} \cdot \frac{dP_n}{dx}.$$

При этом

$$D = \sqrt{\frac{4RT}{\pi^3 \mu d^4 n}}.$$

7.4. Теплопроводность

7.4.1. Теплопроводность, как явление

Передача теплоты в общем случае может осуществляться тремя способами: **тепловым излучением** (перенос энергии электромагнитными волнами), **конвекцией** (перенос энергии теплового движения молекул за счёт перемещения слоёв газа или жидкости из областей с более высокой температурой в области с низкой температурой) и **теплопроводностью**.

Теплопроводность – это процесс передачи теплоты от более нагретого слоя газа к менее нагретому за счёт хаотичного теплового движения молекул. В результате столкновений молекул происходит передача энергии от молекул с большей энергией к молекулам с меньшей энергией.

В случае если передача теплоты осуществляется через вакуум, мы будем иметь дело только лишь с передачей тепла за счёт *теплового излучения*. Подробно этот процесс будет разобран чуть позже, как прелюдия к квантовой механике. В случае передачи теплоты внутри твёрдых тел мы

будим иметь дело только лишь с *теплопроводностью*. Передача тепла за счёт излучения в данном случае будет участвовать в общем процесса. Однако её доля будет не велика. В случае жидкостей и газов на лицо будут все три способа передачи теплоты.

Рассмотрим подробно теплопроводность и разберём уравнения, характеризующие данный процесс.

- Уравнение теплопроводности (*уравнение переноса*):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T + \frac{1}{C^p \rho} q(x, y, z, t), \quad (7.20)$$

где

$$\Delta T = \nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2};$$

$$a = \frac{\lambda}{C^p \rho} = \left[\frac{m^2}{c} \right] - \text{коэффициент температуропроводности,}$$

$$C^p = \left. \frac{dQ}{m dT} \right|_{P=\text{const}} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] - \text{теплоёмкость,}$$

$q(x, y, z, t)$ – функция источников теплоты (*нагрева*).

При этом **коэффициент температуропроводности** численно равен количеству теплоты, проходящее через единицу изотермической поверхности при условии, что градиент температуры равен единицы;

$$\lambda = - \frac{d^2 Q}{\frac{\partial T}{\partial n} \cdot dS \cdot dt} = \left[\frac{\text{Вт} \cdot \text{м}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right] - \text{коэффициент теплопроводности.}$$

- Уравнение для потока, в данном случае, будет иметь вид:

$$\bar{j}_Q = -\lambda \cdot \text{grad } T, \quad (7.21)$$

где $\bar{j}_Q = \frac{d^2 Q}{dS_{\perp} dt} \bar{n}$ – плотность потока теплоты (*тепловой поток*) Q .

Это уравнение называется *законом теплопроводности Фурье*.

Для идеального газа коэффициент теплопроводности следующим образом выражается через среднюю скорость и среднюю длину свободного пробега молекул:

$$\lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \rho C_v^{\mu}. \quad (7.22)$$

и уравнение в этом случае принимает вид:

$$\bar{j}_Q = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \rho C_v^{\mu} \cdot \text{grad } T \quad (7.23)$$

Приведём уравнение Фурье к ещё одному виду. Подставляя в него выражение для теплового потока получим:

$$\frac{d^2 Q}{dS_{\perp} dt} \bar{n} = -\lambda \cdot \text{grad } T .$$

Или, переходя к проекции на нормаль:

$$\frac{d^2 Q}{dS dt} = -\lambda \frac{dT}{dn} .$$

Окончательно, основной закон теплопроводности – закон Фурье примет вид:

$$d^2 Q_t = -\lambda \cdot \frac{dT}{dn} \cdot dS \cdot dt .$$

Теперь рассмотрим пару примеров *практического применения уравнения теплопроводности.*

7.4.2. Модель оптического иницирования химической реакции

Вид уравнения теплопроводности применительно к расчёту иницирования химической реакции оптическим излучением.

Рассмотрим экзотермическую химическую реакцию, протекающую в конденсированной фазе. Скорость этой реакции также будет расти с температурой. И пусть образец, где протекает данная реакция, нагревается при помощи оптического излучения. Пусть это будет некоторая эргонасыщенная система (пиротехнический состав или взрывчатое вещество), воспламеняемая непрерывным лазерным излучением. Для решения задачи нам необходимо записать два уравнения – теплопроводности с учётом всех источников теплоты (теплоты, поступающие от оптического излучения по закону Бугера и теплоты, за счёт протекания от химической реакции) и (в самом общем случае) уравнения для скорости химической реакции, чтобы рассчитать убыль исходных реагентов. В принципе, как мы покажем ниже, приняв определённые допущения, от решения второго уравнения можно отказаться.

И так, уравнение теплопроводности в общем случае будет иметь вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T + \frac{1}{C^{\rho} \rho} q(x, y, z, t),$$

или, подставляя выражение для оператора Лапласа,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q}{C^{\rho} \rho} .$$

Здесь в качестве источников теплоты выступают теплота, получаемая образцом за счёт поглощения оптического излучения, и теплота, выделяемая в ходе химической реакции:

$$q = q_{\text{опт.изл.}} + q_{\text{х.р-ции}} .$$

При решении данной задачи необходимо учесть её симметричность в плоскости, параллельной плоскости поверхности, облучаемой лазерным

излучением (и перпендикулярной лазерному лучу). Все точки, лежащие в одной плоскости (мы имеем в виду зону облучения, а не её границы) получают одно и тоже количество теплоты за счёт облучения и, следовательно, химическая реакция в этих точках также будет идти одинаково. Вследствие этого градиент в направлении осей Y и Z будет отсутствовать. Нулю будут равны и вторые производные по этому направлению:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0.$$

Тогда наше уравнение можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \underbrace{\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}_0 \right) + \frac{q}{C^p \rho} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{q}{C^p \rho}.$$

Несмотря на то, что переменных, по которым производится дифференцирование, осталось не одна, а две, они в некотором смысле независимы и интегрирование по ним будет проводится последовательно и независимо. По этому, для простоты изложения мы вполне можем перейти от частных производных к полным:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{q}{C^p \rho} \Rightarrow \frac{dT}{dt} = a \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{q}{C^p \rho}.$$

Или в дифференциальной форме:

$$dT = a \frac{d^2 T}{dx^2} dt + \frac{q}{C^p \rho} dt$$

Решить аналитически это уравнение, учитывая конкретные законы тепловыделения в ходе химической реакции и поглощения излучения, не удаётся. Однако его можно решение численно, «на сетке», что вполне устраивает нас в рамках прикладной задачи. При этом мы заменяем математические значки дифференциалов (d) знаками конечных приращений (Δ) и, выбирая шаг изменения координаты и времени, последовательно рассчитываем значение температуры в точках:

$$d \rightarrow \Delta$$

Очередная температура в данной точке (в точке x_i) в следующий момент времени (в момент времени $t+\Delta t$) будет рассчитываться следующим образом:

$$T_{x_i, t+\Delta t} = T_{x_i, t} + \Delta T_{x_i, t}(x, t),$$

где

$$\Delta T_{x_i, t} = a \frac{T_{x_i-\Delta x, t} - T_{x_i, t} + T_{x_i+\Delta x, t}}{\Delta x^2} \Delta t + \frac{\Delta Q}{C^p \rho}.$$

$$\Delta Q = q \Delta t$$

И в качестве источников теплоты будут выступать теплота, полученная за счёт поглощения оптического излучения и теплота, выделенная в ходе химической реакции:

$$q = q_{\text{опт.изл.}(ч.расч.)} + q_{\text{х.р-ции}(числ.расч.)},$$

$$\Delta Q = \Delta Q_{\text{опт.изл.}(ч.расч.)} + \Delta Q_{\text{х.р-ции}(числ.расч.)}.$$

Рассмотрим по очереди каждый из источников теплоты.

Светопоглощение

Плотность тепловыделения за единицу времени в единицы объёма можно представить, как отношение элементарной интенсивности потока оптического излучения, поглощённой в слое элементарной толщины dx к толщине этого слоя:

$$q_{\text{опт.изл.}} = \frac{dw_{\text{погл.}}}{dt} = \frac{dW_{\text{погл.}}}{dVdt} = \frac{dW_{\text{погл.}}}{\underbrace{dSdx}_{dV} dt} = \underbrace{\frac{dW_{\text{погл.}}}{dSdt}}_{dI_{\text{погл.}}} \frac{1}{dx} = \frac{dI_{\text{погл.}}}{dx}.$$

Мы учли, что искомая плотность тепловыделения равна отношению элементарной плотности поглощённой энергии за элементарный промежуток времени dt к величине этого промежутка времени. Так же мы учли, что эта элементарная плотность энергии есть отношение элементарной энергии, поглощаемой в элементарном объёме к величине этого объёма. И далее, представив объём, как произведение площади на глубину, мы получили элементарную интенсивность поглощённого излучения. как отношение элементарной энергии в элементарной площади и элементарному промежутку времени (напомним, интенсивность излучения есть усреднённая плотность потока энергии в волне).

Интенсивность излучения прошедшего через слой вещества, толщиной x (и, следовательно, проникшего в образец на глубину x), будет описываться законом Бугера:

$$I_{\text{прош.}} = I_0 e^{-\chi x}.$$

Тогда необходимый нам поглощённый поток излучения мы можем рассчитать из соображений, что:

$$dI_{\text{погл.}} = -dI_{\text{прош.}}$$

либо

$$\frac{dI_{\text{погл.}}}{dx} = -\frac{dI_{\text{прош.}}}{dx}.$$

Расчёт плотности тепловыделения в таком слое вещества по первому варианту (вариант «в лоб») будет иметь вид:

$$q_{\text{опт.изл.}} = \frac{dI_{\text{погл.}}}{dx} = \frac{I_0 e^{-\chi x} - I_0 e^{-\chi(x+dx)}}{dx} = I_0 \frac{e^{-\chi x} - e^{-\chi(x+dx)}}{dx}.$$

И переход от дифференциалов к конечным приращениям:

$$I_0 \frac{e^{-\chi x} - e^{-\chi(x+dx)}}{dx} \Rightarrow I_0 \frac{e^{-\chi x} - e^{-\chi(x+\Delta x)}}{\Delta x},$$

$$q_{\text{опт.изл.}(ч.расч.)} = I_0 \frac{e^{-\chi x} - e^{-\chi(x+\Delta x)}}{\Delta x}.$$

Другой вариант расчёта плотности тепловыделения с использованием производной:

$$q_{\text{опт.изл.}} = \frac{dI_{\text{погл.}}}{dx} = -\frac{dI_{\text{прош.}}}{dx} = -\frac{d(I_0 e^{-\chi x})}{dx} = -I_0 e^{-\chi x} (-\chi) = I_0 \chi e^{-\chi x}.$$

Здесь формула для численных расчётов совпадает с аналитической:

$$q_{\text{опт.изл.}(ч.расч.)} = I_0 \chi e^{-\chi x}$$

И в конце приводимых рассуждений напомним, что теплота, полученная образцом за счёт поглощения оптического излучения за один шаг сетки будет рассчитываться следующим образом:

$$\Delta Q_{\text{опт.изл.}(ч.расч.)} = q_{\text{опт.изл.}(ч.расч.)} \cdot \Delta t.$$

Тепловой эффект химической реакции

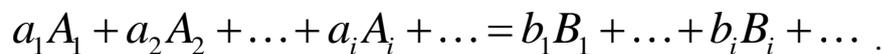
Тепловыделение за счёт химической реакции может быть рассчитано из расчёта теплоты химической реакции (объёмной, удельной молярной), скорости химической реакции и концентрации реагента, по которому эта скорость была рассчитана:

$$dq = \left(\frac{Q_v u_i}{[A_i]} \right) dt = \left(\frac{Q_\rho \rho u_i}{[A_i]} \right) dt = \left(\frac{Q_\mu \rho u_i}{\mu_i [A_i]} \right) dt.$$

Мы будем использовать величину удельной теплоты химической реакции (именно её значение получается в результате приборного эксперимента):

$$dq = \left(\frac{Q_\rho \rho u_i}{[A_i]} \right) dt.$$

Пусть химическая реакция описывается уравнением:



Тогда скорость химической реакции, рассчитанная по одному из исходных или конечных компонентов, будет определяться, как:

$$u_i = -\frac{d[A_i]}{dt}, \quad u_i = \frac{d[B_i]}{dt}.$$

И её величина будет описываться следующим законом:

$$u_i = k [A_1]^{\alpha_1} \cdot [A_2]^{\alpha_2} \cdot \dots \cdot [A_i]^{\alpha_i} \cdot \dots,$$

где константа k определяется законом Аррениуса:

$$k = z e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Для порядка реакции (показателя степени, в которой в выражение входят концентрации реагентов) в случае элементарной реакции мы имеем:

$$\alpha_i = a_i$$

– показатель степени равен значению стехиометрического коэффициента. Однако для неэлементарной реакции это правило не выполняется.

Отдельно отметим, что под концентрациями в данном случае мы имеем в виду *мольные доли*:

$$[A_i] = [\text{мольные доли}] = \left[\frac{\text{мольные \%}}{100\%} \right],$$

$$[A_i] \in [0, 1]$$

или

$$[A_i] = 0 \div 1.$$

Чтобы понять, в каком конкретно виде входит скорость химической реакции в наше выражение, разберём подробно это понятие. Из определения для исходных реагентов имеем:

$$u_i = - \frac{d[A_i]}{dt}.$$

Тогда элементарное изменение концентрации реагента за время dt составит:

$$d[A_i] = -u_i dt.$$

Концентрация реагента A_i на момент времени t_1 составит:

$$[A_i] \Big|_{t_1} = [A_i] \Big|_{t_0} - \int_0^{t_1} u_i dt.$$

В случае если скорость реакции рассчитывается по продуктам реакции, получим:

$$u_i = \frac{d[B_i]}{dt},$$

$$d[B_i] = u_i dt$$

и

$$[B_i] \Big|_{t_1} = \int_0^{t_1} u_i dt.$$

Вернёмся к расчёту скорости реакции по исходному реагенту. Интеграл от этой величины по максимально длительному промежутку времени, очевидно, даст концентрацию данного реагента:

$$\int_0^{\infty} u_i dt = [A_i] \Big|_{t_0} = [A_i].$$

Тогда, разделив эту величину на исходную концентрацию, получим *единицу*:

$$\frac{\int_0^{\infty} u_i dt}{[A_i]} = 1.$$

В этом случае приведённый ниже интеграл даст нам глубину протекания реакции за время t_1 :

$$\frac{\int_0^{t_1} u_i dt}{[A_i]} /$$

Тогда в рассмотренном нами выражении для удельного тепловыделения интеграл по этому самому максимальному промежутку времени даст ни что иное, как сам тепловой эффект реакции Q :

$$\int_0^{\infty} dq = \int_0^{\infty} \frac{Qu_i}{[A_i]} dt = Q \cdot \underbrace{\frac{\int_0^{\infty} u_i dt}{[A_i]}}_1 = Q,$$

а интеграл:

$$\frac{\int_0^{t_1} Qu_i dt}{[A_i]} = Q_{t_1}$$

даст количество теплоты, выделившееся за время t_1 .

Таким образом, в каждый же конкретный момент времени подынтегральное выражение будет давать то значение теплового потока, которое будет отвечать конкретной скорости протекания реакции.

Теперь пару слов о самой теплоте. Изначально это экстенсивная физическая величина. То есть, параметр процесса, зависящий от размера системы:

$$Q = [Дж].$$

Однако мы можем вычислить молярную:

$$Q_{\mu} = \frac{Q}{\nu} = \left[\frac{Дж}{\text{моль}} \right],$$

удельную:

$$Q_\rho = \frac{Q}{m} = \frac{Q_\mu}{\mu} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right]$$

или объёмную теплоту:

$$Q_V = \frac{Q}{V} = Q_\rho \rho = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} \right]$$

Здесь же мы привели формулы перехода от одной величины к другой. В модели нам нужна величина объёмной плотности тепловыделения, однако в справочниках или как результат приборного эксперимента у нас появляется удельная величина. Отсюда величина плотности вещества в формуле.

Теперь поговорим о концентрации вещества, по которому считается скорость реакции. Программы, рассчитывающие параметры формальной химической кинетика обычно приводят их (точнее предэкспоненту z) к случаю, когда концентрация компонента (реагента), по которому рассчитывается скорость реакции, равна 1.

$$\left. \begin{aligned} dq &= \left(\frac{Q_\rho \rho u}{[A]} \right) dt \\ A &= b_1 B + \dots \Rightarrow [A] = 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow dq = Q_\rho \rho u dt$$

Так всегда будет в реакциях разложения или реакциях внутреннего окисления, свойственных для взрывчатых веществ. Однако даже для гетерогенных композиций (пиротехнические составы), не слушом греша в расчётах, мы можем использовать эти же параметры формальной химической кинетики. С другой стороны эта скорость реакции будет численно равна скорости реакции, рассчитанной по i -ому реагенту, делённой на исходную концентрацию реагента:

$$u = \frac{u_i}{[A_i]}$$

Теперь поговорим о порядке реакции. Обычно при подобных расчётах порядок реакции принимают нулевым. В этом случае концентрация основного реагента в ходе процесса считается неизменной. Данный подход связан с тем, что обычно интересует момент возникновения самоподдерживающегося процесса. Но на этой стадии концентрация исходных веществ ещё не успевает существенно измениться. Однако данное допущение значительно упрощает расчёт.

Для 0-ого порядка реакции (стадия воспламенения):

$$u = k \underbrace{[A_1]^0}_1 = k = z e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow dq = Q_\rho \rho u dt = Q_\rho \rho z e^{-\frac{E_a}{RT}} dt$$

$$dq_{\text{хим.р-ции}} = Q_\rho \rho z e^{-\frac{E_a}{RT}} dt$$

Формула для численного расчёта будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta Q_{x.p-цш(числ.расч.)} = Q_\rho \rho z e^{-\frac{E_a}{RT^n}} \Delta t .$$

Если всё-таки не принимать допущение о нулевом порядке реакции, для n-ого порядка реакции ($n \in \mathbb{R}$) :

$$u = k [A_1]^n = z e^{-\frac{E_a}{RT}} [A_1]^n \Rightarrow dq = Q_\rho \rho u dt = Q_\rho \rho z e^{-\frac{E_a}{RT}} [A_1]^n dt .$$

Формула для численного расчёта:

$$\Delta Q_{x.p-цш(числ.расч.)} = Q_\rho \rho z e^{-\frac{E_a}{RT}} [A_1]^n \Delta t .$$

Но в этом случае необходимо параллельно с решением уравнения теплопроводности решать ещё 1-о уравнение:

$$d[A] = z e^{-\frac{E_a}{RT}} [A_1]^n dt ,$$

$$[A] \Big|_{t_1} = [A] \Big|_{t_0} - \int_0^{t_1} z e^{-\frac{E_a}{RT}} [A]^n dt .$$

Или в случае численного решения:

$$[A]_{t+\Delta t} = [A]_t - z e^{-\frac{E_a}{RT}} [A]_t^n \Delta t$$

В конце надо учесть, что в данном случае последнее слагаемое в исходной формуле примет вид:

$$\frac{\Delta Q_{x.p-цш(числ.расч.)}}{C^\rho \rho} = \frac{Q_\rho \cancel{\rho} z e^{-\frac{E_a}{RT}} \Delta t}{C^\rho \cancel{\rho}} = \frac{Q_\rho z e^{-\frac{E_a}{RT}}}{C^\rho} \Delta t$$

и

$$\frac{\Delta Q_{x.p-цш(числ.расч.)}}{C^\rho \rho} = \frac{Q_\rho \cancel{\rho} z e^{-\frac{E_a}{RT}} [A_1]^n \Delta t}{C^\rho \cancel{\rho}} = \frac{Q_\rho z e^{-\frac{E_a}{RT}} [A_1]^n}{C^\rho} \Delta t .$$

Окончательно (то есть, ρ в формуле не нужно):

$$\frac{\Delta Q_{x.p-цш(числ.расч.)}}{C^\rho \rho} = \frac{Q_\rho z e^{-\frac{E_a}{RT}}}{C^\rho} \Delta t$$

и

$$\frac{\Delta Q_{x.p-цш(числ.расч.)}}{C^\rho \rho} = \frac{Q_\rho z e^{-\frac{E_a}{RT}} [A_1]^n}{C^\rho} \Delta t .$$

7.4.3. Вывод формулы для расчёта теплового сопротивления стены здания

Как пример решения задачи, где уравнение теплопроводности удаётся проинтегрировать точно, аналитически, рассмотрим вывод формулы для расчёта толщины стенки здания (ограждающих конструкций) при известной установившейся температуре внутри и снаружи здания.

И так, мы имеем передачу тепла через слой твёрдого вещества (процесс переноса тепла через стенку), установившийся режим. Для удобства инженерных расчётов можно перейти от термодинамической температуры $T = [K]$ к температуре по шкале Цельсия $t = [^{\circ}C]$. Причём $1K = 1^{\circ}C$ и, следовательно $dT = dt$. В связи с этим переобозначим время: $t \rightarrow \tau$. Тогда уравнение примет вид:

$$d^2 Q_{\tau} = -\lambda \cdot \frac{dt}{dn} \cdot dS \cdot d\tau.$$

Чтобы решить практическую задачу – определить величину теплового потока либо величину изменения температур за промежуток времени необходимо проинтегрировать это уравнение с учётом начальных и граничных условий.

Граничные условия в свою очередь бывают трех родов:

- первого рода, задается распределение температуры на поверхности тела в функции времени;
- второго рода, задается плотность теплового потока для всей поверхности тела в функции времени;
- третьего рода, задаются температура окружающей среды $t_{жс}$ и закон теплоотдачи между поверхностью тела и окружающей средой – закон Ньютона—Рихмана (эмпирическая закономерность, выражающая тепловой поток между разными телами через температурный напор):

$$d^2 Q_{\tau} = \alpha \cdot (t_c - t_{жс}) \cdot dS \cdot d\tau$$

где

t_c – температура поверхности тела;

$\alpha = \left[\frac{Вт}{м^2 \cdot К} \right]$ – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом теплоотдачи, $Вт/(м^2 \cdot К)$. Коэффициент теплоотдачи численно равен количеству теплоты, отдаваемому или воспринимаемому единицей поверхности в единицу времени при разности температур между поверхностью тела и окружающей средой в один градус. Этот коэффициент учитывает все особенности явления теплообмена, происходящие между поверхностью тела и окружающей средой. Плотность теплового потока, передаваемого от поверхности тела в окружающую среду.

Для теплопередачи (теплопроводности) через плоскую стенку при граничных условиях 1-ого рода задача будет иметь следующее решение.

Рассмотрим однородную плоскую стенку толщиной δ . Но обеих наружных поверхностях стенки поддерживается постоянная температура t_{c1} и t_{c2} .

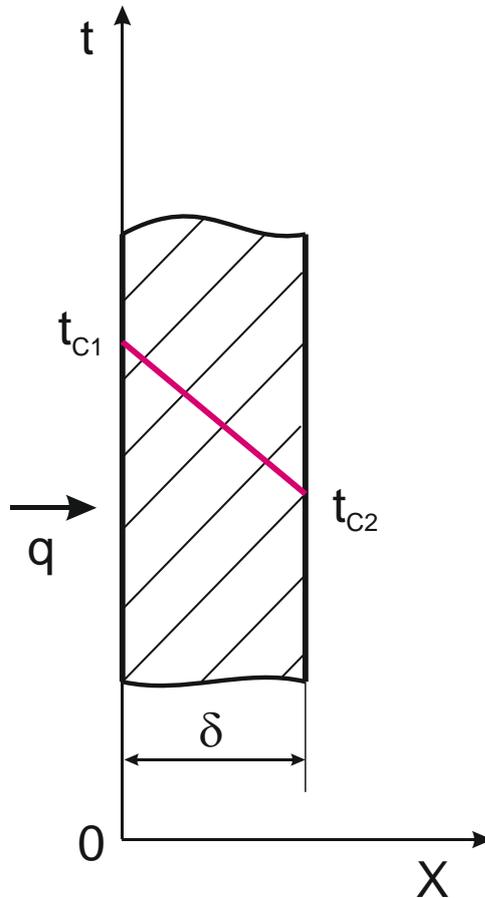


Рисунок 7.3

Однородная плоская стенка с постоянной температурой поверхностей

При стационарном, установившемся режиме $\left(\frac{\partial t}{\partial \tau} = 0\right)$ и в отсутствии внутренних источников тепла $(F(x, y, z, t) \equiv 0)$ уравнение теплопроводности (7.20) примет вид:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0$$

Поскольку тепловой поток будет двигаться перпендикулярное стенке, можно перейти к одномерному случаю (одномерному уравнению):

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial t}{\partial y} = \frac{\partial t}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = 0 .$$

Поскольку полученное уравнение есть уравнение, зависящее от одной переменной, можно перейти от частных к обычным производным:

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = 0$$

и проинтегрировать уравнение:

$$\int \frac{d^2 t}{dx^2} dx = \int 0 dx .$$

Получим:

$$\frac{dt}{dx} = C_1 .$$

Проинтегрируем уравнение ещё раз:

$$\int \frac{dt}{dx} dx = \int C_1 dx$$

и получим следующее выражение:

$$t = C_1 \cdot x + C_2 .$$

Константы интегрирования C_1 и C_2 определим из граничных условий:

- на нижней границе

$$x = 0, t = t_{C1} \Rightarrow t_{C1} = C_1 \cdot 0 + C_2 ,$$

$$C_2 = t_{C1} ;$$

- на верхней границе

$$x = \delta, t = t_{C2} \Rightarrow t_{C2} = C_1 \cdot \delta + t_{C1}$$

$$C_1 = \frac{t_{C2} - t_{C1}}{\delta} .$$

Тогда полученное уравнение (интеграл, результат интегрирования дифференциального уравнения) примет вид:

$$t = t_{C1} + \frac{t_{C2} - t_{C1}}{\delta} \cdot x .$$

Или, поменяв местами большее и меньшее значения граничной температуры (дробь в этом случае будет иметь положительное значение), получим:

$$t = t_{C1} - \frac{t_{C1} - t_{C2}}{\delta} \cdot x .$$

Для определения плотности теплового потока, проходящего через стенку в направлении оси Ox , воспользуемся законом Фурье. Для одномерного случая он примет вид (с учётом перехода от термодинамической температуры к температуре по шкале Цельсия):

$$q = -\lambda \frac{dt}{dx} .$$

Из первого интеграла видно, что

$$\frac{dt}{dx} = C_1,$$

и, учитывая, что

$$C_1 = \frac{t_{C2} - t_{C1}}{\delta} = -\frac{t_{C1} - t_{C2}}{\delta},$$

получим:

$$\frac{dt}{dx} = C_1 = -\frac{t_{C1} - t_{C2}}{\delta}.$$

Теперь подставим это выражение в закон Фурье:

$$q = -\lambda \frac{dt}{dx} = -\lambda \left(-\frac{t_{C1} - t_{C2}}{\delta} \right) = \lambda \cdot \frac{t_{C1} - t_{C2}}{\delta} = \frac{\lambda}{\delta} \cdot (t_{C1} - t_{C2}),$$
$$q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot (t_{C1} - t_{C2}).$$

Тогда общее количество теплоты, передаваемое через стенку площадью S за время τ будет равно:

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot (t_{C1} - t_{C2}) \cdot S \cdot \tau,$$

или

$$Q = \frac{t_{C1} - t_{C2}}{R_\lambda} \cdot S \cdot \tau,$$

где

$R_\lambda = \frac{\delta}{\lambda}$ – термическое сопротивление теплопроводности или термическое сопротивление стенки.

7.5. Внутреннее трение

7.5.1. Вязкость и закон Ньютона

Внутреннее трение (вязкость) – процесс переноса импульса от слоя к слою при ламинарном течении жидкости или газа, когда движение может быть описано, как параллельное движение слоёв с различными скоростями (*не смешивающимися друг с другом*). Это явление также называется *вязкостью*, поэтому коэффициент внутреннего трения называется *коэффициентом вязкости*.

Пусть при движении газа его слои движутся параллельно друг другу с различной скоростью \mathbf{V} . В движущемся газе каждая молекула участвует в

двух движениях: хаотическом тепловом движении со средней скоростью $\langle v \rangle$ и упорядоченном со скоростью V .

Вследствие хаотического теплового движения молекулы непрерывно переходят из слоя в слой и при столкновениях с другими молекулами обмениваются импульсами направленного движения. В результате этого импульсы направленного движения слоёв изменяются: у быстрого уменьшается, а у медленного возрастает, т.е. скорости слоёв стремятся выровняться. Это проявляется как трение, возникающее между слоями. Сила внутреннего трения определяется **законом Ньютона**:

$$F = \left| \frac{d(mv)}{dt} \right| = \eta \cdot \left| \frac{dv}{dr} \right| \cdot S, \quad (7.24)$$

где

η – коэффициент вязкости;

$\frac{dv}{dr}$ – градиент скорости слоёв в направлении, перпендикулярном скорости движения слоёв; S – поверхность соприкосновения слоёв.

Либо, выстраивая данное уравнение последовательно,

$$\frac{dp}{dt} = \eta \cdot \left| \frac{dv}{dr} \right| \cdot S \quad (7.25)$$

$$\frac{dp}{dt} = F \Rightarrow$$

$$F = \eta \cdot \left| \frac{dv}{dr} \right| \cdot S \quad (7.26)$$

$$p = mv \Rightarrow$$

$$\left| \frac{d(mv)}{dt} \right| = \eta \cdot \left| \frac{dv}{dr} \right| \cdot S$$

Уравнение переноса будет иметь вид:

$$\bar{j}_p = -\eta \cdot \frac{\partial v}{\partial x}, \quad (7.27)$$

либо:

$$\bar{j}_p = -\eta \cdot \text{grad} |\bar{v}|, \quad (7.28)$$

где

$$\bar{j}_p = \frac{dp}{dS_{\perp} dt} \bar{n}$$

– поток импульса.

Обратите внимание, что импульс переносится перпендикулярно направлению скорости, то есть, перпендикулярно направлению течения жидкости, от центра потока к стенке, где скорость потока минимальна (а точнее, равна нулю):

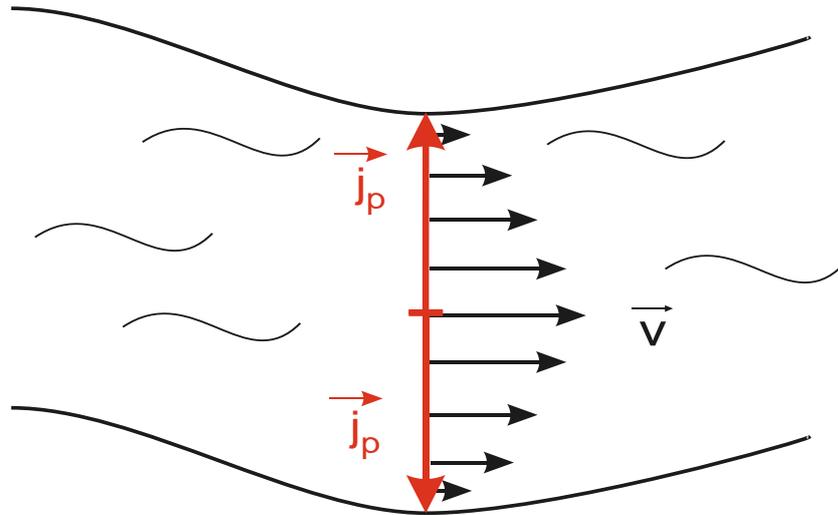


Рисунок 7.4
Направление переноса импульса в ламинарном потоке.

В молекулярно – кинетической теории (МКТ) газов для коэффициента вязкости получено выражение:

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \rho . \quad (7.29)$$

7.5.1. Экспериментальное определение диаметра молекул

Разберём задачу на *практические расчёты с применением уравнения внутреннего трения*. Выведем формулу для определения *коэффициента вязкости и диаметра молекул* исходя из расхода газа, протекающего по тонкому и длинному капилляру в ламинарном режиме.

Рассмотрим тонкий длинный капилляр ($l \gg a$) по которому движется жидкость или газ. В нашей задаче мы будем говорить о движении воздуха по этому капилляру. При небольшой скорости течения потока по капилляру в нём устанавливается ламинарный режим. В этом случае в следствии внутреннего трения скорость потока будет уменьшаться от центра капилляра к его стенкам, где будет наблюдаться вязкое трение между потоком и стенками капилляра. Формулу, дающую выражение для скорости в слое жидкости, протекающей в капилляре можно получить из уравнение (7.26). Общий же вид этой зависимости выглядит следующим образом:

$$v(r) = \frac{\Delta P}{4\eta l} (a^2 - r^2) \quad (7.30)$$

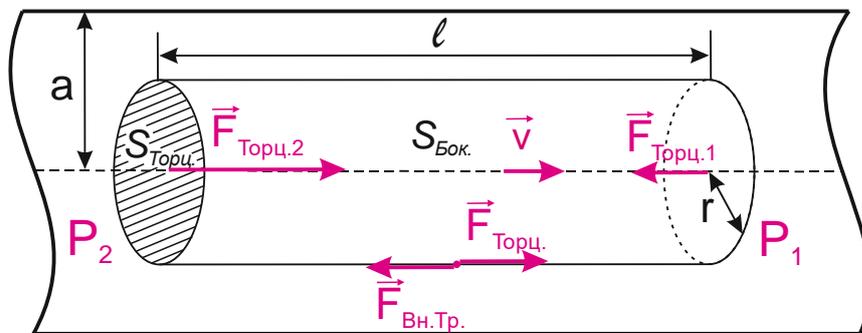


Рисунок 7.5

Сила вязкого трения в тонком капилляре

Выведем вышеприведённую формулу. Для этого рассмотрим цилиндр внутри движущегося потока (жидкости или газа) – Рисунок 7.5. На оба торца этого цилиндру действует сила, создаваемая внешним давлением. Таким образом, на сам цилиндр будет действовать равнодействующая этих сил – то есть их разность. Выразим её через давление и площадь торцевой поверхности цилиндра:

$$F_{Торц.} = F_{Торц.2} - F_{Торц.1} = P_2 S_{Торц.} - P_1 S_{Торц.} = \\ = (P_2 - P_1) S_{Торц.} = \Delta P \cdot \pi r^2$$

Эта сила будет уравниваться силой внутреннего трения, действующей на боковую поверхность цилиндра:

$$F_{Торц.} - F_{Вн.Тр.} = 0$$

Причём сила внутреннего трения может быть определена из уравнения (7.26):

$$F = -\eta \cdot \left| \frac{dv}{dr} \right| \cdot S_{Бок.} = -\eta \cdot \left| \frac{dv}{dr} \right| \cdot 2\pi r l$$

Здесь мы также подставили выражение для площади боковой поверхности цилиндра через его диаметр и длину.

Подставим выражение для обеих сил в уравнение:

$$\Delta P \cdot \pi r^2 + \eta \cdot \left| \frac{dv}{dr} \right| \cdot 2\pi r l = 0$$

и выразим из него элементарное приращение скорости потока:

$$dv = -\frac{\Delta P \cdot r}{2\eta l} dr$$

Саму скорость можно вычислить, проинтегрировав это выражение:

$$v = -\int \frac{\Delta P \cdot r}{2\eta l} dr = -\frac{\Delta P}{2\eta l} \int r dr = -\frac{\Delta P}{2\eta l} \cdot \frac{r^2}{2} + C$$

В итоге мы получили:

$$v = -\frac{\Delta P r^2}{4\ell\eta} \cdot r^2 + C$$

Константу интегрирования найдём из условия равенства нулю скорости жидкости для слоя, соприкасающегося со стенкой капилляра (стенка капилляра неподвижна и, следовательно, нулю должна равняться скорость слоя жидкости, непосредственно примыкающего к ней):

$$v \Big|_{r=a} = 0 \Rightarrow -\frac{\Delta P}{4\ell\eta} \cdot a^2 + C = 0$$

$$C = \frac{\Delta P}{4\ell\eta} \cdot a^2$$

Подставим значение константы интегрирования в выражение для скорости жидкости в слое:

$$v = -\frac{\Delta P}{4\ell\eta} \cdot r^2 + C = -\frac{\Delta P}{4\ell\eta} \cdot r^2 + \frac{\Delta P}{4\ell\eta} \cdot a^2 = \frac{\Delta P}{4\ell\eta} \cdot (a^2 - r^2)$$

В итоге мы получили искомое уравнение:

$$v = \frac{\Delta P}{4\eta\ell} (a^2 - r^2)$$

Теперь, зная зависимость скорости течения жидкости в слое в зависимости от расстояния до центра потока, вычислим сам расход $Q=[\text{м}^3/\text{с}]$ протекающего через капилляр газа (или жидкости).

Для решения этой задачи разобьём сечение капилляра на кольцевые площадки, заключённые между радиусами r и $r+dr$. Площадь такой элементарной площадки будет равна:

$$dS = 2\pi r dr$$

Объём жидкости, протекающей через такую площадку за время dt , будет равен:

$$dV = dS \cdot v dt = 2\pi r dr \cdot v dt$$

Тогда элементарный поток жидкости, протекающий через эту площадку, можно вычислить по формуле (объём протекшей жидкости или газа, делённый на время):

$$\begin{aligned} dQ &= \frac{dV}{dt} = \frac{2\pi r dr \cdot v \cancel{dt}}{\cancel{dt}} = 2\pi v(r) r dr = \\ &= 2\pi \frac{\Delta P}{4\eta\ell} (a^2 - r^2) r dr = \frac{\pi\Delta P}{2\eta\ell} (a^2 - r^2) r dr \end{aligned}$$

Чтобы определить весь поток, необходимо проинтегрировать полученное выражение по всему радиусу капилляра:

$$\begin{aligned}
 Q &= \int_0^a dQ = \int_0^a \frac{\pi \Delta P}{2\eta \ell} (a^2 - r^2) r dr = \\
 &= \frac{\pi \Delta P}{2\eta \ell} \int_0^a a^2 r - r^3 dr = \frac{\pi \Delta P}{2\eta \ell} \left(\frac{1}{2} a^2 r^2 - \frac{1}{4} r^4 \right) \Big|_0^a = \\
 &= \frac{\pi \Delta P}{2\eta \ell} \left(\frac{1}{2} a^2 a^2 - \frac{1}{4} a^4 \right) = \frac{\pi \Delta P}{2\eta \ell} \left(\frac{1}{2} a^4 - \frac{1}{4} a^4 \right) = \frac{\pi \Delta P a^4}{8\eta \ell}.
 \end{aligned}$$

Или окончательно:

$$Q = \frac{\pi \Delta P a^4}{8\eta \ell}.$$

Из полученной формулы выразим значение коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{\pi \Delta P a^4}{8Q\ell} \quad (7.31)$$

Теперь, зная выражение для коэффициента вязкости, получим формулу для расчёта эффективного диаметра молекулы газа. Сначала подставим в выражение для коэффициента вязкости формулы для расчёта средней скорости и средней длины свободного пробега молекулы для модели идеального газа:

$$\left. \begin{aligned}
 \eta &= \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \rho \\
 \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \\
 \langle l \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \eta = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \rho.$$

Теперь, дважды используя уравнение Менделеева-Клайперона, заменим в полученном выражении плотность и концентрацию молекул:

$$\left. \begin{aligned}
 \eta &= \frac{\rho}{3d^2 n} \sqrt{\frac{4RT}{\pi^3 \mu}} \\
 P &= nkT \Rightarrow n = \frac{P}{kT} \\
 P &= \frac{\rho}{\mu} RT \Rightarrow \rho = \frac{\mu P}{RT}
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \eta = \frac{\mu \cancel{R} \cancel{k} \cancel{T}}{3R \cancel{T} d^2 \cancel{R}} \sqrt{\frac{4RT}{\pi^3 \mu}}.$$

Далее выразим (только в одном месте) универсальную газовую постоянную через постоянную Больцмана и сократим её с числителем:

$$\left. \begin{aligned} \eta &= \frac{\mu k}{3Rd^2} \sqrt{\frac{4RT}{\pi^3 \mu}} \\ k &= \frac{R}{N_a} \Rightarrow R = kN_a \end{aligned} \right\} \Rightarrow \eta = \frac{\mu \cancel{k}}{3 \cancel{k} N_a d^2} \sqrt{\frac{4RT}{\pi^3 \mu}}.$$

Мы получили ещё одно выражение для коэффициента вязкости, но уже через фундаментальные постоянные и параметры состояния идеального газа:

$$\eta = \frac{\mu}{3N_a d^2} \sqrt{\frac{4RT}{\pi^3 \mu}} = \frac{1}{3N_a d^2} \sqrt{\frac{4\mu \cancel{\mu} RT}{\pi^3 \cancel{\mu}}} = \frac{2}{3N_a d^2} \sqrt{\frac{\mu RT}{\pi^3}},$$

$$\eta = \frac{1}{d^2} \sqrt{\frac{4\mu RT}{9\pi^3 N_a^2}}.$$

Выразим из него диаметр молекулы:

$$d^2 = \frac{1}{\eta} \sqrt{\frac{4\mu RT}{9\pi^3 N_a^2}} = \sqrt{\frac{4\mu RT}{9\pi^3 \eta^2 N_a^2}},$$

Диаметр молекулы в выражении через коэффициент вязкости, в итоге, будет равен:

$$d = \sqrt[4]{\frac{4\mu RT}{9\pi^3 \eta^2 N_a^2}}.$$

Получив из эксперимента на тонком длинном капилляре значение для коэффициента вязкости газа, теперь мы можем определить эффективный диаметр молекул этого газа. Так учитывая, что воздух на 78% (по объёму) состоит из азота (N_2), поставив проведя эксперимент с воздухом, можно приблизительно определить диаметр молекул Азота.

В результате мы должны были бы получить следующие цифры:

$$\begin{aligned} \eta_{\text{воздуха}} &= 18.27 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}, \\ \eta_{\text{азота}} &= 17.81 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}, \\ d_{\text{азота 1}} &= 3.00 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \\ d_{\text{азота 2}} &= 3.04 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \end{aligned}$$

По крайней мере, таким образом мы можем оценить порядок размера молекул газа. Для справки – по различным данным эта величина колеблется в пределах $3.0\text{--}3.8 \cdot 10^{-10}$ м. В задачнике Чертова-Воробьёва $3.8 \cdot 10^{-10}$ м, в задачнике Волькенштейн $3.0 \cdot 10^{-10}$ м.

7.6. Анализ коэффициентов переноса

Выпишем их ещё раз отдельно коэффициенты, характеризующие каждый из процессов (для случая идеального газа):

– диффузии

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle,$$

– теплопроводности

$$\lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \rho C_V^\mu,$$

– вязкости

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \rho.$$

Выводы:

1. Определение любого из трех коэффициента позволяют получить экспериментальное значение для длины свободного пробега молекул и эффективного диаметра молекул. Однако, эти величины сильно отличаются в зависимости от метода их определения.
2. Все три коэффициента с ростом температуры увеличиваются, так как растёт средняя скорость молекул.
3. Вязкость и теплопроводность не зависят от концентрации, а, следовательно, от давления (*при постоянной температуре*).
4. Можно заметить, что

$$\frac{\lambda}{\eta} = C_V^\mu$$

Хотя эксперимент показывает, что на самом деле

$$\frac{\lambda}{\eta} = A C_V^\mu.$$

Точная, но очень сложная теория показывает, что сферически симметричных неврещающихся молекул:

$$A \geq \frac{5}{2},$$

хотя и имеет величину не сильно больше этого значения. Эксперимент показывает, что на практике эта величина лежит в пределах:

$$A \approx 1.5 \div 2.5.$$

Расчёты для инертных газов согласуются с результатами эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1.
 - a. [Савельев И.В. Курс общей физики. В 5-ти книгах. Книга 3. Молекулярная физика и термодинамика — М,СПб: Лань, 2011.](#)
 - b. [Савельев И.В. Курс общей физики. В 3-х т. Том 1. Механика, колебания и волны, молекулярная физика — М, СПб: Лань, ~2011](#)
2. [Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы. — М, СПб: Физматлит, Невский диалект, 2001.](#)

Дополнительная литература

3. [Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. — М: Наука, 1985.](#)

Осташев Владимир Борисович

Учёная степень: кандидат технических наук

Учёное звание: доцент

Должность: доцент кафедры общей физики СПбГТИ(ТУ)

Личный сайт:

<http://ostashev.vb.spb.ru>



Вкладки:

«*В помощь детям*» – конспекты лекций, методические материалы,
вопросы к экзамену

«*О себе*» – контактная информация

[Вернуться к содержанию...](#)

Кафедра общей физики
Теория макросистем –
Конспект лекций

Владимир Борисович Осташев

Отпечатано с оригинал-макета Формат 60×90 $\frac{1}{16}$

Печатных листов __,__ Тираж __ экз.

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)
(СПбГТИ (ТУ))

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
Отпечатано в типографии _____, т. +7- _____

цена 0 руб. 00 коп.